

Beiträge zur Kenntniss der Pyrrolocyanine

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Herbert Kunisch

aus Köln

1957

Beiträge zur Kenntniss der Pyrilocyane

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Herbert Kunisch

aus Köln

Photo-Druck Voick
Heidenheim 1961



Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

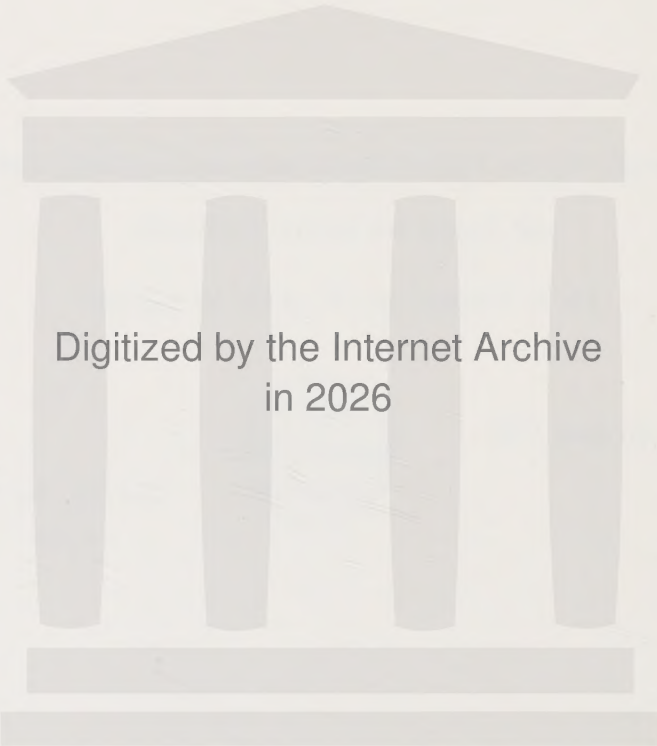
auf Antrag der Herren Professoren

Dr. R. Wizinger und P. D. Dr. H. Zollinger

Basel, 25. Juni 1957

Prof. Dr. Becker

Dekan



Digitized by the Internet Archive
in 2026

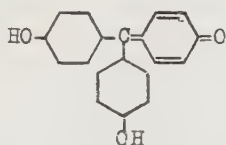
Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Herrn Prof.Dr.R.Wizinger, auf dessen
Anregung hin diese Arbeit entstand,
möchte ich an dieser Stelle recht
herzlich für die mir während der
Ausarbeitung und Abfassung zuteil-
gewordene, wertvolle Unterstützung
danken.

Theoretischer Teil

I

Im Jahre 1873 machte H.W.Vogel ¹⁾ die grundlegend wichtige Entdeckung, dass die photographische Halogensilberemulsion, die an sich nur für violett und blaues Licht empfindlich ist, durch Zusatz gewisser Farbstoffe auch noch für andere Farbtöne sensibilisiert werden kann. Er fand, dass der rote Farbstoff Korallin (F.1) die photographische Platte für Grün empfindlich macht.

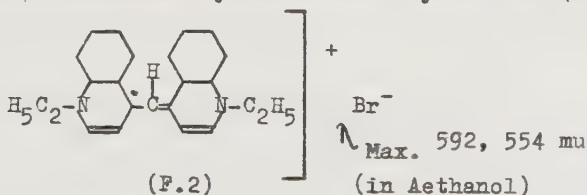


(F.1)

In seiner ersten Abhandlung heisst es wörtlich ¹⁾:

"Das Prinzip, mit dessen Hilfe wir endlich das älteste Uebel der Photographie, die falsche Wiedergabe der Farben, überwinden können, ist gefunden und dadurch ein hoffnungsreicher Blick in die Zukunft unserer Kunst eröffnet."

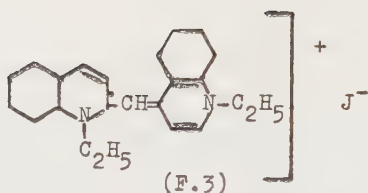
Im Jahre 1875 zeigte Vogel ²⁾, dass das i.J. 1856 erstmals von Greville Williams synthetisierte Cyaninblau (F.2),



(F.2)

relativ stark orange-sensibilisierend wirkt. Das Cyaninblau, später auch als Lepidin-Cyanin bezeichnet, kann als der erste "panchromatische Sensibilisator" bezeichnet werden.

Im Jahre 1902 meldeten A.Miethe und A.Traube ⁴⁾ das einfachste Isocyanin als Sensibilisator zum Patent an; sie bezeichneten diesen Farbstoff als "Aethylrot" (F.3).

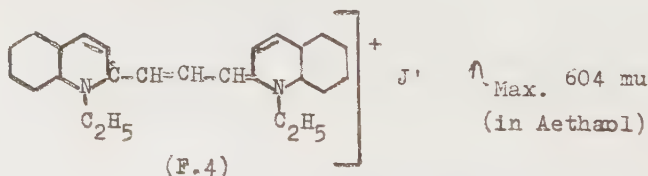


A.Miethe und A.Traube fanden vor allem, dass die Einführung von Aethylgruppen als Substituenten, für die Haltbarkeit der photographischen Platte von grosser Wichtigkeit ist.

Von da an setzt der weitere Ausbau, insbesondere auch in Fragen der Konstitutionsermittlung, auf diesem Gebiet ein.

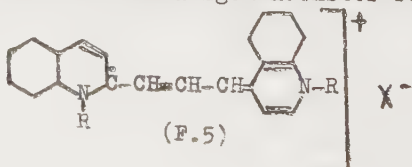
Grosse Fortschritte, inst. eine grosse Steigerung der Intensität der Sensibilisierung, brachte die Auffindung der Carbocyanine, heute meist als Trimethin-Cyanine bezeichnet.

Zu der Klasse der Trimethin-Cyanine gehören die Chino-Carbocyanine (2,2'-Trimethin-Cyanine), deren Auffindung vor allem für die Sensibilisierung des roten Spektralgebietes von Wichtigkeit war. - Ein wichtiger Vertreter dieser Klasse ist das von B.Homolka i.J. 1905 in den damaligen Höchster Farbwerken entdeckte Pinacyanol (F.4),



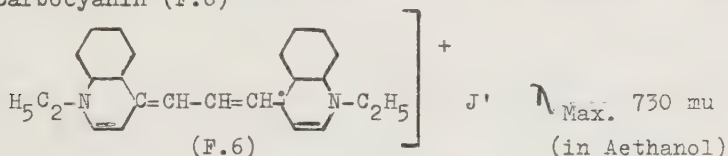
das zur Erzeugung von Emulsionen mit hoher Rotempfindlichkeit grosse technische Bedeutung erlangte.

Die Dicyanine, oder 2,4'-Trimethin-Cyanine (F.5), die durch Verknüpfung eines Chinaldinringes mit einem Lepidinring entstehen, wurden durch E.König und A.Phillips³⁾, ebenfalls in den damaligen Höchster Farbwerken, aufgefunden.



Die Dicyanine bewirken Sensibilisierung für Extremrot und für das anschliessende Infrarot. (Sensibilisierungsmaximum bei ca. 750 mμ).

Die Lepidin-Carbocyane (4,4'-Trimethin-Cyane), auch Kryptocyane genannt, wurden erstmals durch G.Scheibe ⁴⁾ entdeckt. In den Handel gebracht wurde das einfachste Lepidin-Carbocyanin (F.6)



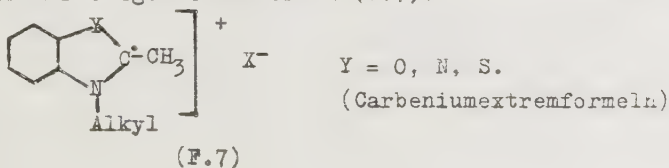
erstmalig i.J. 1920 in Amerika unter dem Namen "Kryptocyanin". Einige Jahre später unter dem Namen "Rubrocyanin" in Deutschland.

Vor allem Arbeiten von W.König ⁵⁾ und O.Riester und später von O.Wahl ⁶⁾ und Dieterle ^{6a)} führten zur Darstellung von Carbo-Cyaninen mit einer längeren Kohlenstoffkette, den sogenannten Polymethinfarbstoffen. Heute sind Polymethine mit einer Kette bis zu 11 C-Atomen bekannt. Die Verlängerung der Kette um je eine Vinylengruppe bewirkt eine Verschiebung des Absorptions- und Sensibilisierungsmaximums um rund 100 mμ nach längeren Wellen.

Leider werden die Sensibilisatoren mit der Verlängerung der Kette thermisch empfindlich und das Sensibilisierungsvermögen nimmt ab.

Später sind dann auch 5-gliedrige Heterozyklen zur Darstellung von Sensibilisatoren herangezogen worden. Grundlegende Arbeiten auf diesem Gebiet leistete hier wiederum W.König ⁷⁾. Besonders wichtig geworden ist seine c-Ameisensäureestersynthese der Trimethine.

Grosse Bedeutung erlangten Ausgangsstoffe mit 5-gliedrigen Ringen der allgemeinen Formel (F.7):



Später wird dann auch das Gebiet der unsymmetrischen Cyanine erschlossen.

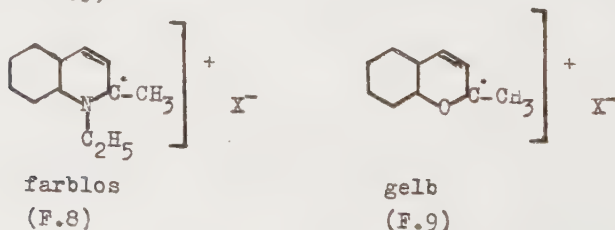
Dieser kurze Ueberblick über die Entwicklung der Sensibilisatoren soll genügen. Es würde zu weit führen, im Rahmen dieser Arbeit mehr darüber zu berichten.

II

Das technische und koloristische Interesse hatte sich bisher ausschliesslich auf Methinfarbstoffe mit Stickstoffhaltigen Heterozyklen konzentriert.

Zu Beginn der 30-er Jahre stellten sich R. Wizinger und O. Riester^{8) 9)} aus farbtheoretischen Gründen die Aufgabe, die zu den Pyridinocyaninen analogen Pirylo- und Benzopyrylocyanine zu synthetisieren. Sie begegneten dabei grossen experimentellen Schwierigkeiten, insb. bei der Darstellung der Benzopyrylocyanine. Darauf wird im Laufe dieser Arbeit noch näher eingegangen werden.

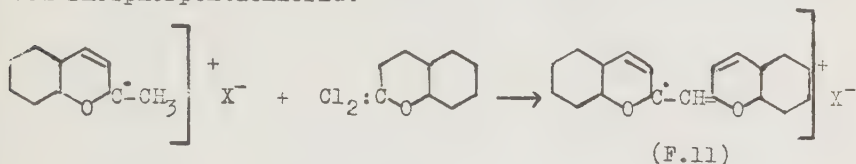
Allgemein war bereits die Tatsache bekannt, dass Farbsalze mit Sauerstoffringschluss tiefer farbig sind als die entsprechenden -NR- Verbindungen. Das wird bereits bei den Grundkörpern dieser beiden Verbindungsklassen deutlich, (F.8 u. F.9):



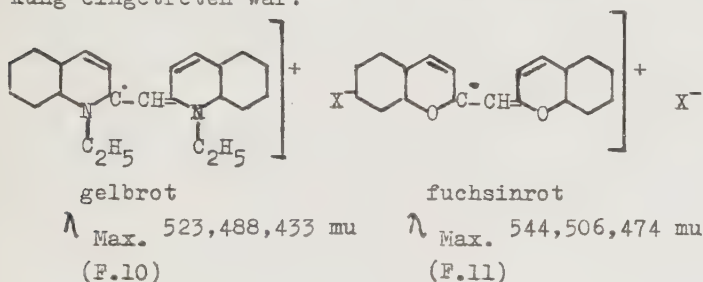
Daher erschien es wahrscheinlich, dass auch Cyanine mit Sauerstoffringschluss tiefer farbig sein würden als die entsprechenden Pyridino- oder Chinocyanine.

R. Wizinger und O. Riester begannen ihre Untersuchungen mit der Darstellung des O-Analogen zum Pseudoisocyanin (F.10),

das sie nach der von ihnen erstmals vorgeschlagenen Bezeichnungsweise für diese Farbstoffklasse Pyrylocyanine, Benzopyrylomonocyanin nannten (F.11). Sie kondensierten das von H.Decker u. v.T.Fellenberg¹⁰⁾ erstmals dargestellte α -Methylbenzopyryliumsalz mit Cumarindichlorid. Als Kondensationsmittel verwendeten sie Phosphoroxychlorid unter Zugabe von Phosphorpentachlorid:

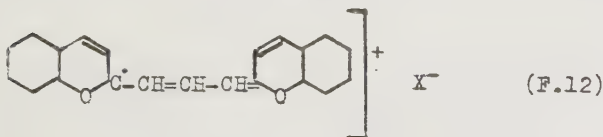


Ein Vergleich mit dem entsprechenden Pseudoisocyanin (F.11) zeigte, dass tatsächlich die vorausgesehene bathochrome Wirkung eingetreten war:



Demnach beträgt nach den Angaben von O.Riester die Verschiebung der Absorptionsmaxima etwa 20 mu.

In der Folge gelang es auch, das dem Pinacyanol (F.4) entsprechende Benzopyrylo-trimethin (F.12), unter Verwendung der bereits oben erwähnten o-Ameisensäureestermethode von W.König¹¹⁾, zu synthetisieren:



Vergleich der alkoholischen Lösungen:

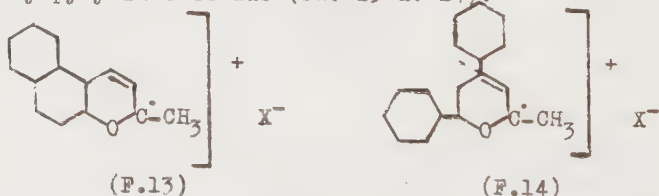
Pinacyanol violettblau, $\lambda_{\text{Max.}} 607,561,526 \text{ mu}$
Benzopyrilotricyanin grünblau, $\lambda_{\text{Max.}} 676,649,622 \text{ mu}$

Der bathochrome Effekt ist hier also wesentlich stärker als bei den entsprechenden Monomethinfarbstoffen; er beträgt hier rund 70 mu (nach Riester).

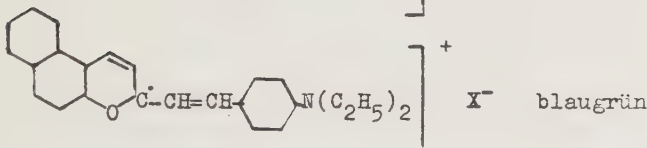
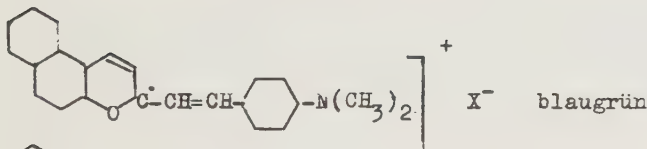
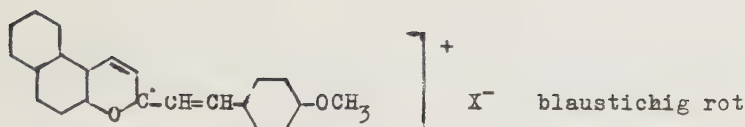
Weitere Kondensationen mit α -Methylbenzopyryliumsalz wurden von O.Riester nicht durchgeführt. - Eine grosse Schwierigkeit bereitete der Umstand, dass das Methylbenzopyryliumsalz nur sehr schwer darstellbar war.

In der Hauptsache bildete sich bei seiner Darstellung ein rotes Produkt, in das auch das Methylbenzopyryliumsalz selbst, ausserordentlich leicht übergeht. Wir werden weiter unten darauf zurückkommen. Dieses rote Produkt ist seinerzeit sulfuriert und unter dem Namen Ceracidin zum Färben von Seide vorgeschlagen worden, hat sich aber in der Praxis nicht durchgesetzt.

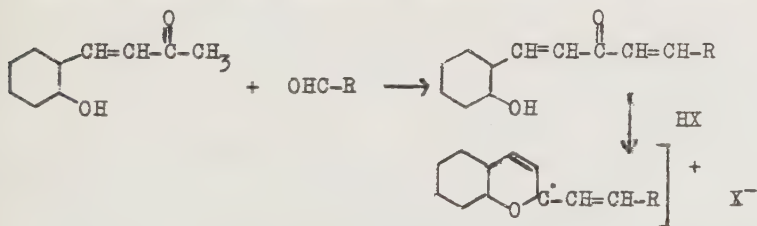
O.Riester führte hierauf Kondensationen mit dem besser zugänglichen β -Naphtopyryliumsalz und dem 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz aus (Fn. 13 u. 14).



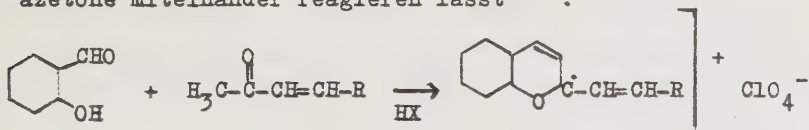
Er beobachtete u.a. einige Kondensationen von Methylnaphtopyryliumsalz mit aromatischen Aldehyden, in Essigsäureanhydrid:



Auf einem Umweg gelangten Heilbronn und Buck ¹²⁾ zu Kondensationsprodukten des α -Methylbenzopyryliumsalzes, indem sie Methylcumaronketon mit aromatischen Aldehyden alkalisch kondensierten und das doppelt ungesättigte Keton in saurer Lösung zum Benzopyryliumfarbsalz zyklisierten:



Man erhält diese Farbstoffe auch, wenn man in einem Gemisch von Eisessig und Perchlorsäure, Salizylaldehyd und Benzalacetone miteinander reagieren lässt ¹³⁾:

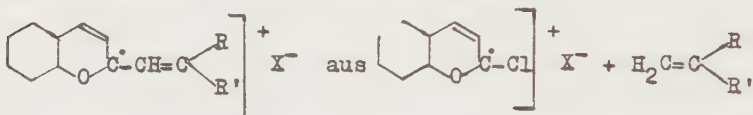


Die gleiche Reaktion lässt sich auch mit β -Oxynaphtaldehyd durchführen.

Wegen der oben erwähnten Ceracidinbildung war es bisher

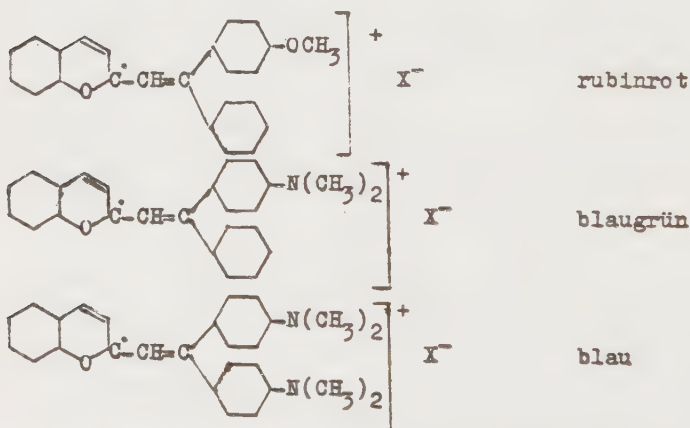
nicht möglich, das Δ -Methylbenzopyryliumsalz mit Aldehyden und Ketonen zur Kondensation zu bringen. Auch das wichtige Gebiet der unsymmetrischen Pyrylocyanine konnte aus diesem Grunde nicht systematisch bearbeitet werden.

R. Wizinger und A. Grüne ¹⁴⁾ erhielten durch Kondensation von Cumarinchlorid mit unsymmetrischen Diaryläthylenen Benzopyryliumfarbsalze folgender Struktur:

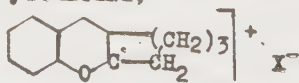


Es sind dies die Farbsalze, die man eigentlich aus Δ -Methylbenzopyryliumsalz und aromatischen Ketonen auf direktem Wege erhalten wollte.

Einige Vertreter dieser Klasse sind:



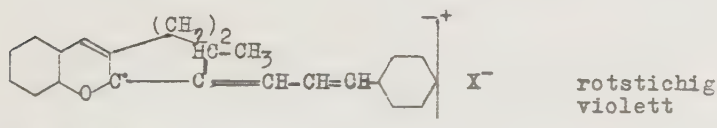
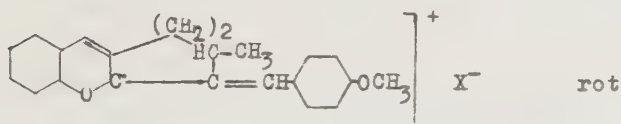
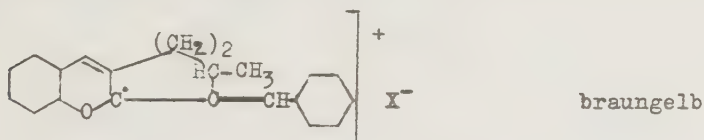
Ein interessantes Derivat des Δ -Methylbenzopyryliumsalzes ist das von Borsche und Geyer ¹⁵⁾ entdeckte Tetrahydroxanthyliumsalz,



welches diese Forscher durch Kondensation von Salizylaldehyd

mit Cyclohexanon in saurer Lösung synthetisierten. Dieses ist wesentlich beständiger als das Δ -Methylbenzopyryliumsalz.

Borsche und Wunder ¹⁶⁾ setzten diese Arbeiten fort. Sie stellten analog aus 3-Methylcyclohexanon das 3-Methyltetrahydroxanthyliumsalz dar und kondensierten dieses in essig-saurer Lösung unter Anwendung von Chlorwasserstoff mit einigen aromatischen Aldehyden, z.B. zu:



Systematisch bearbeitet wurde dieses Gebiet durch R. Wizinger und Stevens ¹⁷⁾. Es gelang ihnen, auch Kondensationsprodukte des Tetrahydroxanthyliumsalzes mit aromatischen Ketonen zu fassen.

Bei dem Versuch, aus Tetrahydroxanthyliumsalz und o-Ameisensäureester den Farbstoff der Trimethinreihe zu fassen, machten sie eine merkwürdige Beobachtung. Verwendet man wie üblich einen Ueberschuss an o-Ameisensäureester, so erhält man nicht den erwarteten symmetrischen Trimethinfarbstoff, sondern die Vorstufe, das 4-Formyl-tetrahydroxanthyliumsalz:

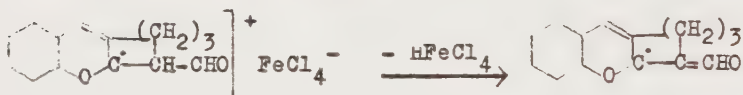


Bisher war es noch nicht gelungen, bei einer Trimethinsyn-

these die Reaktion in so einfacher Weise bei der Aldehydstufe aufzuhalten.

Dieses Aldehydsalz liess sich mit Tetrahydroxanthylum-salz in einer zweiten Reaktionsstufe zum Trimethinderivat kondensieren.

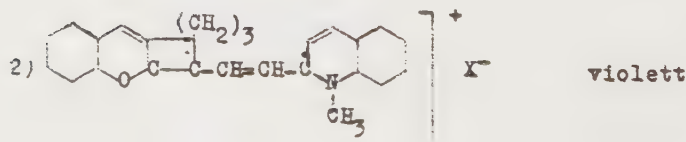
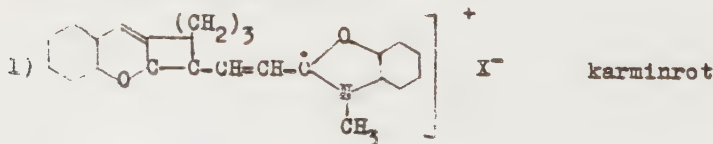
Die freien Aldehyde wurden von Stevens nicht dargestellt. Seine Arbeiten wurden von O. Burger ¹⁸⁾ fortgeführt. Ihm gelang es, den Grundkörper, den sogenannten *w*-Aldehyd aus dem 4-Formyl-tetrahydroxanthylum-salz zu erhalten und zwar nach folgendem Schema:

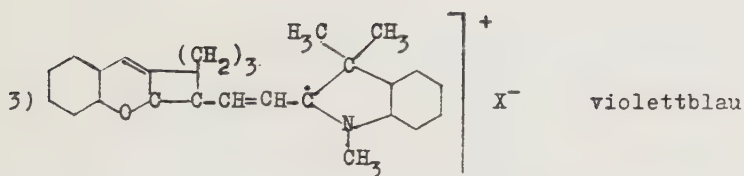


O. Burger stellte nun, ausgehend vom 4-Formyltetrahydroxanthylum-salz, unsymmetrische Methine dar. Er führte Kondensationen durch mit Methylcarbeniumsalzen, Aminen und mit Verbindungen, die eine reaktionsfähige $-\text{CH}_2-$ -Gruppe enthalten, wie z.B. Cyanessigester, Malodinitril, Barbitursäure usw.. Die Kondensationsprodukte mit Cyanessigester usw. gehören ihrer Konstitution nach zu der Klasse der sogenannten Merocyanine.

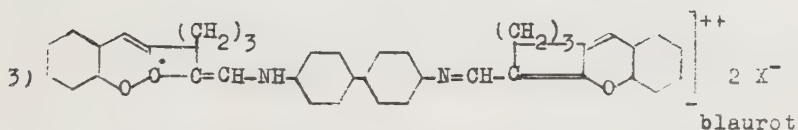
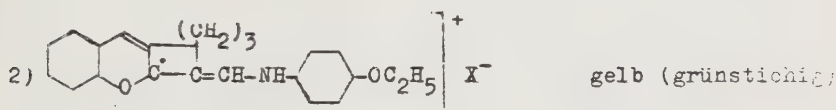
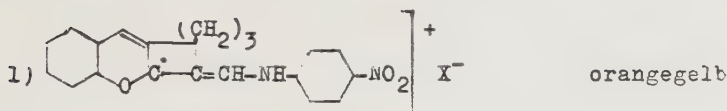
Im Folgenden sind einige Beispiele der von O. Burger erhaltenen Kondensationsprodukte angeführt:

Unsymmetrische Trimethine:

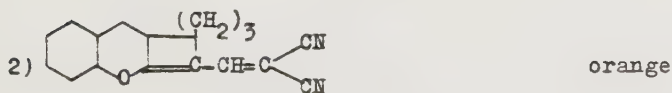
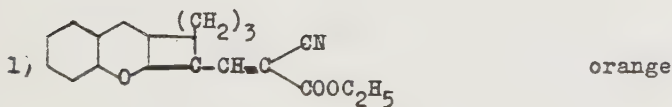


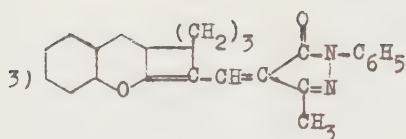


Arylaminovinylen-carbeniumsalze:



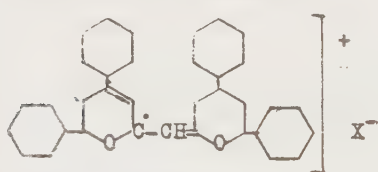
Merocyanine:





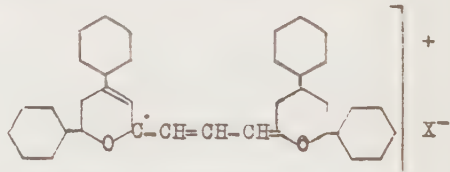
Ausser Pyrylocyaninen mit dem Benzopyryliumring als Endglied der Kette, wurden von R. Wizinger und mehreren Mitarbeitern auch noch einige andere Typen von Pyrylocyaninen aufgebaut. So benutzte O. Riester das 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz und das 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalz als Ausgangsmaterial.

In der α -Reihe gelang es nur das symmetrische Mono- und Trimethin zu fassen:



blau in Alkohol

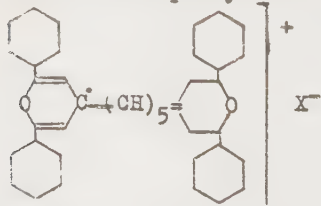
$\lambda_{\text{Max.}}$ 663 m μ (606,557)



gelbgrün in Alkohol

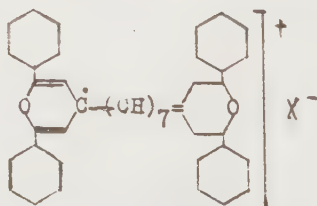
$\lambda_{\text{Max.}}$ 810 m μ

In der β -Reihe glückte jedoch auch die Isolierung des Penta- und Heptacyanins:



gelbgrün in Alkohol

$\lambda_{\text{Max.}}$ 806 m μ



gelbgrün in Methanol

$\lambda_{\text{Max.}}$ 938 m μ

Das entsprechende monomethin zeigt $\lambda_{\text{Max.}}$

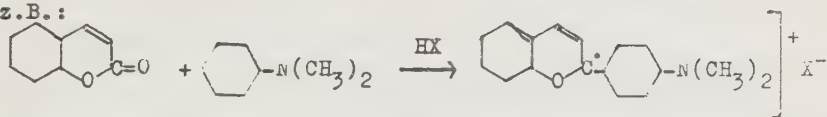
das Trimethin $\lambda_{\text{Max.}}$

m μ

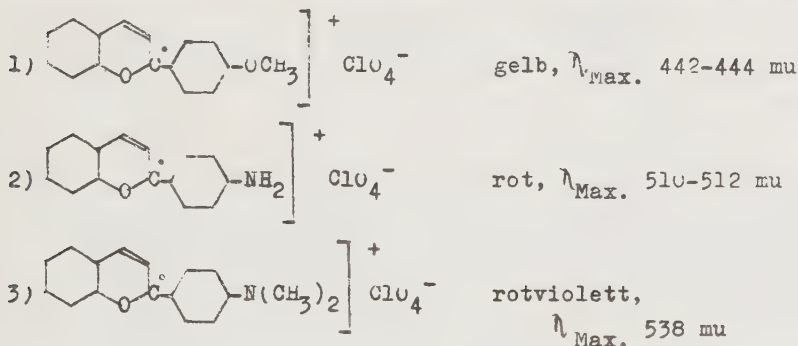
m μ

Einen weiteren Ausbau im Interesse einer systematischen Untersuchung über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe erfuhrt die Klasse der Pyrylocyanine durch R.Wizinger und Ch.Michaelidis ²¹⁾.

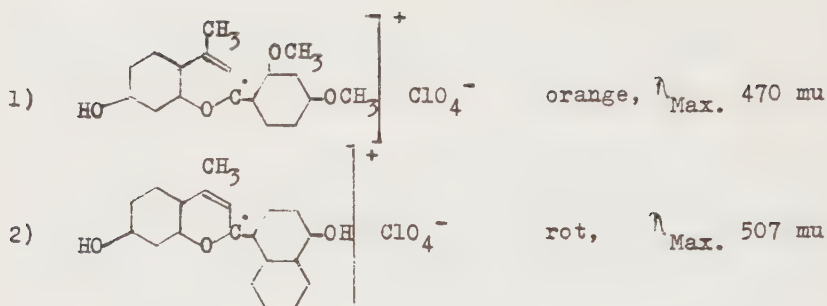
Schon R.Wizinger und FrI.A.Grüne (1931-32) hatten in einer Reihe von Vorversuchen festgestellt, dass sich Cumarine unter Verwendung von Phosphoroxychlorid und Chlorzink gut mit Phenolen, Phenoläthern und tertiären aromatischen Aminen kondensieren lassen zu 2-Aryl-benzopyryliumsalzen, z.B.:



Nach dieser, und in einigen Fällen auch nach der bekannten Methode der Kondensation von o-Oxybenzaldehyden mit Acetophenonen, die auch von K.Robinson ²²⁾ angewendet und weiter ausgebaut wurde, stellten R.Wizinger und Ch.Michaelidis (1951) eine ganze Reihe von 2-Aryl-benzopyryliumsalzen her, z.B.:

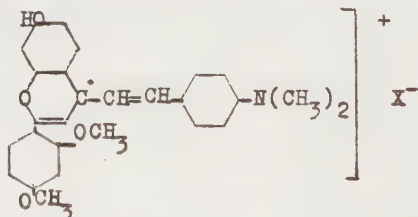


In Ergänzung dazu kondensierten sie auch eine Anzahl von auxochromhaltigen Cumarinen mit der Methylgruppe in 4-Stellung, die nach der Methode von Pechmann und Duisberg ²³⁾ aus Phenolen und Acetessigester leicht zugänglich sind und erhielten so 4-Methyl-flavyliums Salze, z.B.:

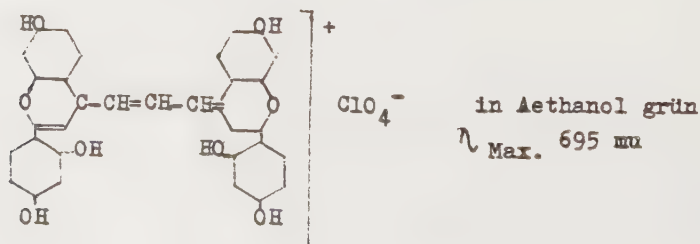


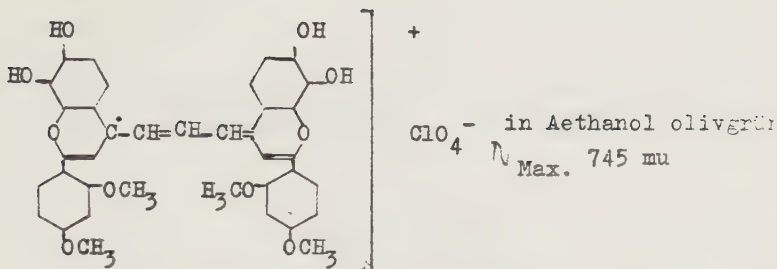
Es zeigte sich, dass die Methylgruppe in 4-Stellung einen mässigen hypsochromen Effekt bewirkt.

Analog zu den 2- und 4-Methylpyryliumsalzen, deren Methylgruppe reaktionsfähig ist, und die mit aromatischen Aldehyden zu Styrylpyryliumsalzen kondensieren, war das auch mit den neuen 4-Methylflavyliumsalzen möglich, z.B. zu:

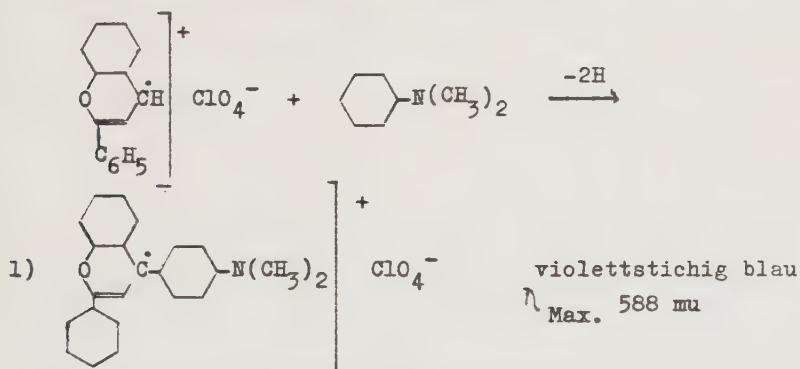


Es ergab sich aber auch, dass die Orthoameisensäureester-methode von W.König sich auf diese Methylflavyliumsalze übertragen liess. So wurden folgende beiden Trimethine erhalten:

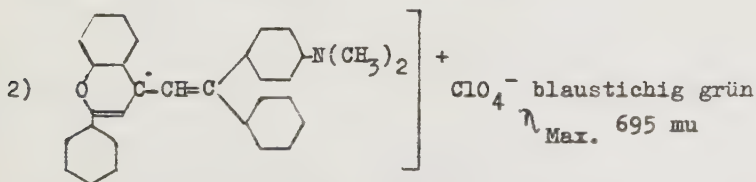




Einen grossen Fortschritt in präparativer Hinsicht brachte die Entdeckung von R. Wizinger und A. Luthiger²⁴⁾, die feststellten, dass sich Flavyliumfarbsalze sehr einfach darstellen lassen durch kurzes Erwärmen von Flavyliumperchlorat in Eisessig, mit Dimethylanilin, Zimtsäuren, Diaryläthylenen und einigen anderen leicht kondensierbaren Komponenten. Hierbei findet also Kondensation und selbstständige Dehydrierung statt. Beispiele:



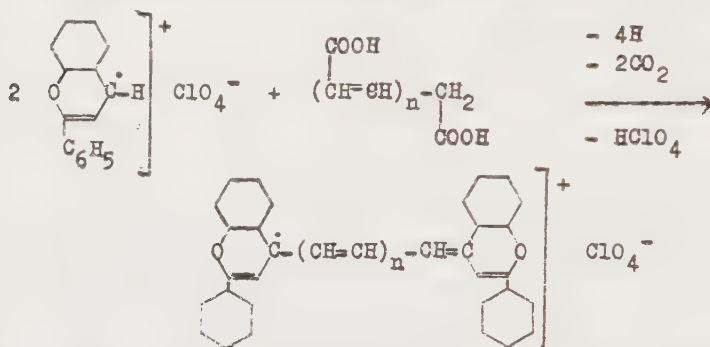
analog mit Dimethylaminodiphenyläthylen



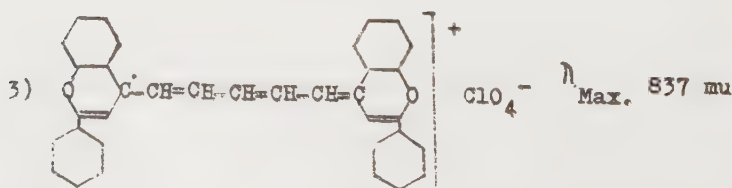
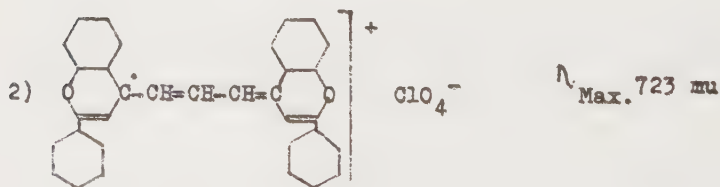
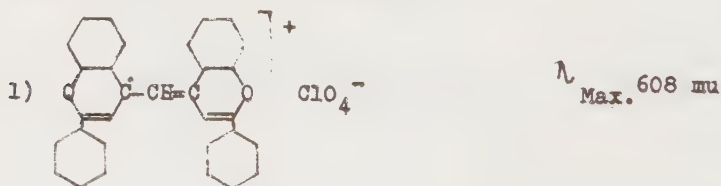
In Weiterführung dieser Arbeiten über Flavyliumsalsze stellten R. Wizinger und H. von Tobel ²⁵⁾ fest, dass aus Säuren der allgemeinen Formel:

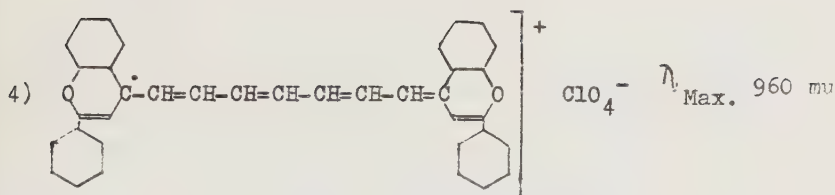


und 2 Mol Flavyliumperchlorat unter Abspaltung von 4 H und 2 CO₂, symmetrische Flavylocyanine entstehen:

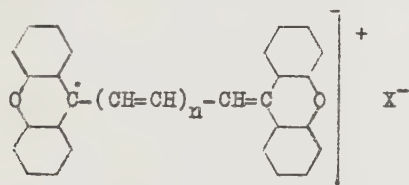


So wurden die symmetrischen Flavylocyanine bis zum Heptamethin in reiner Form gefasst:





Neuerdings ist es H.Arni im Basler Institut für Farbenchemie gelungen, ausgehend vom Methylxanthyliumperchlorat, auch das Tri-, Penta- und Heptamethin aufzubauen, nachdem das Monomethin schon früher von R.Wizinger und O.Renckhoff erhalten worden war:



sym. Xanthyliomethine ($n = 0, 1, 2, 3$)

III

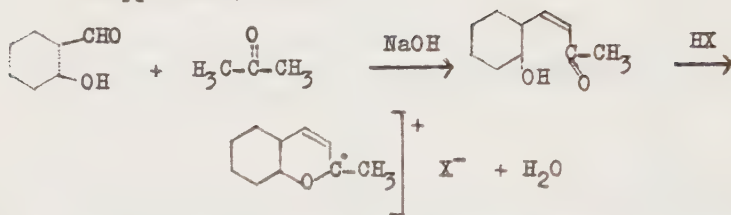
Im Hinblick auf die Erforschung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe, wäre es aber erwünscht, gerade die den klassischen Chinocyaninen entsprechenden Benzopyrylocyanine weiter auszubauen. Hiezu einen Beitrag zu leisten, war das Ziel der vorliegenden Untersuchung.

Als Ausgangsmaterial musste zunächst Δ -Methylbenzopyryliumsalz in hinreichender Menge beschafft werden.

Die Synthese des Δ -Methylbenzopyryliumsalzes, das O.Riester als Ausgangsmaterial zur Darstellung symmetrischer Benzopyrylocyanine benutzte, wurde erstmals von H.Decker und v.T.Fellenberg ¹⁰⁾ beschrieben.

Sie kondensierten Salicylaldehyd in alkalischer Lösung mit Azeton zum sogenannten Methylcumarketon und führten dieses durch Ringschluss mit Säure in das Pyryliumsalz (Eisen-

chloriddoppelsalz) über:



Die Ausbeute beim Arbeiten nach dieser Vorschrift beträgt im günstigsten Falle 2% d.Th. an reinem Piryliumsalz ¹⁸⁾. Als Hauptprodukt entsteht ein dunkelroter Farbstoff. Sein Sulfurierungsprodukt ist, wie bereits erwähnt, unter dem Namen "Ceracidin" zum Rotfärben von Seide vorgeschlagen worden. - Wir wollen das rote Produkt im Folgenden der Einfachheit halber als "Ceracidinsalz" bezeichnen.

Ausgehend von der Erkenntnis, dass Wasser - schon Luftfeuchtigkeit ist wirksam - die Umwandlung von Methylbenzopyryliumsalz in Ceracidinsalz hervorruft, versuchte O.Riester die Bildung dieses roten Farbstoffes dadurch zu verhindern, dass er das Methylcumarketon in Phosphoroxychlorid löste, d.h. die Kondensation unter völligem Ausschluss von Wasser durchführte. Das bei der Piryliumsalzbildung entstehende Wasser wird vom Phosphoroxychlorid sofort unter HCl-Entwicklung verbraucht. Ausserdem hydrolysierte Riester das überschüssige POCl₃ mit konzentrierter Salzsäure. - O.Riester erhöhte so die Ausbeute an rohem Piryliumsalz von 5 auf 50% d.Th..

Arbeitet man nach dieser Vorschrift, so zeigt sich, dass die Ausbeute an reinem Piryliumsalz im besten Falle ca. 10% beträgt und die Aufarbeitung grosse Schwierigkeiten verursacht.

Es stellte sich als vordringlichste Aufgabe, eine bessere Vorschrift zur Darstellung dieses wichtigen Ausgangsstoffes auszuarbeiten. Allerdings schienen die Aussichten auf Erfolg zunächst nicht gross zu sein. - Nach einer Reihe nicht gerade ermutigender Vorversuche kamen wir zu unserer Freude doch zum Ziel.

Zunächst gelang es uns, die von Tiemann und Kees ¹⁹⁾, insbesondere aber von C.D.Harries ²⁰⁾ ausgearbeitete und von O.Riester verbesserte Methode der Darstellung von Methylcumarketon, wesentlich zu vereinfachen und zu verbessern.

Tiemann und Kees ¹⁹⁾ sowie Harries ²⁰⁾ liessen Salicylaldehyd und Aceton in sehr verdünnter, wässriger alkalischer Lösung drei Wochen lang aufeinander einwirken. Dann fällten sie mit Salzsäure, wobei sich das Methylcumarketon mit hartnäckig anhaftendem rotem Harz vermischt, ausschied. Hierauf wurde der überschüssige Salicylaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Dabei isolierte man aber in der Hauptsache ein pechschwarzes, stark verharztes Produkt, das sich nur unter grossen Substanzverlusten mühsam reinigen liess.

O.Riester hatte schon festgestellt, dass man die Kondensationsdauer von 3 Wochen auf 10 Tage herabsetzen konnte. Wir fanden, dass bereits nach 6 Tagen die optimale Ausbeute erreicht wird.

Einen grossen Fortschritt brachte das fraktionierte Ausfällen des Reaktionsproduktes aus der alkalischen Lösung mit halbkonzentrierter Salzsäure. Sobald die Abscheidung des roten Farbstoffes beginnt, lässt man absetzen und filtriert. Aus dem Filtrat fällt dann bei weiterem Ansäuern reines Produkt aus, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 139° besitzt.

Diese neue Methode der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes brachte eine Erhöhung der Ausbeute an reiner Substanz von 30 auf 80-85 % d.Th. mit sich. Die lästige Wasserdampfdestillation und die damit verbundene schwierige Reinigung lässt sich so vermeiden.

Zur Darstellung des Δ -Methylbenzopyryliumsalzes durch Ringschluss des Methylcumarketons wurde ein neuer Weg beschritten, um das sich während der Reaktion abspaltende Wasser gänzlich auszuschalten:

Absoluter Aether wurde unter Kühlung mit 70%iger Perchlorsäure versetzt und dieses Gemisch mit völlig trockenem

Chlorwasserstoff gesättigt. Methylcumarketon (staubtrocken), gelöst in absolutem Eisessig, wurde hierauf zu der ätherischen Säurelösung langsam zufließen gelassen. Ein, während der Reaktionsdauer in die Lösung geschickter kräftiger HCl-Strom und die Verwendung absoluter Lösungsmittel (Aether und Eisessig), begünstigen die Reaktion erheblich. Das α -Methylbenzopyryliumperchlorat beginnt noch während der Reaktions in feinen, gelborangefarbenen Nadelchen in analysenreiner Form auszukristallisieren.

Es erweist sich, dass das nach diesem Verfahren dargestellte α -Methylbenzopyryliumsalz relativ gut beständig ist und auch bei längerem Stehen an der Luft keine wesentlichen Veränderungen erfährt. Es färbt sich lediglich hellrot. Die Ausbeuten erreichen rund 85 %. Mit dieser neuen Methode ist es also gelungen, die bisher immer äusserst störend wirkende Bildung des Ceracidinsalzes vollkommen auszuschalten.

IV

Uns interessierte nun sehr die Frage, welches denn wohl die Konstitution dieses bisher sehr lästigen Ceracidinsalzes sein könne.

Bis zum Beginn der vorliegenden Untersuchung war das Ceracidinsalz überhaupt noch nicht in reiner Form gefasst worden. Es gelang mir nun, dieses Salz auf verschiedene Weise in schön kristallinem analysenreinem Zustand zu erhalten.

Ich stellte zunächst fest, dass sich Ceracidinsalz immer dann bildet, wenn α -Methylbenzopyryliumsalz mit schwach basischen Substanzen oder, ganz allgemein ausgedrückt, mit schwachen Protonenacceptoren in Verbindung gebracht wird. So erhielten wir es bei den Kondensationsreaktionen mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, p-Dimethylaminozimtaldehyd, p-Dimethylaminoacetophenon, N-Methylformaldehyd usw.. Es entsteht also nicht das jeweils erwartete Kondensationsprodukt, sondern ausschliesslich und in fast quantitativer Ausbeute Ceracidinsalz.

Das Ceracidinsalz bildet sich aber auch schon, wenn α -Methylbenzopyryliumsalz in Eisessig oder Essigsäureanhydrid mit wenigen Tropfen Anilin oder Dimethylanilin versetzt wird. Es genügt auch schon der Zusatz von etwas Natriumazetat zu einer Lösung des α -Methylbenzopyryliumsalzes in Eisessig, um die Umwandlung in Ceracidinsalz herbeizuführen.

Aus Essigsäureanhydrid lässt sich das Salz gut umkristallisieren.

Die mit den genannten, verschiedenen säureabspaltenden Agenzien erhaltenen Produkte sind identisch, was sich aus den Analysenresultaten und den Absorptionsspektren einwandfrei ergibt.

Das Ceracidinsalz bildet in reiner Form metallisch grün glänzende Kristalle. Ueber 250° tritt Zersetzung ein. In Aethanol, Eisessig, Azeton löst es sich mit rotvioletter Farbe, desgleichen in konzentrierter Schwefelsäure. Die Eisessiglösung zeigt zwei ausgesprochene Maxima, ein starkes bei 538 mu, ein schwächeres bei 504 mu.

Die sehr charakteristische Absorptionskrurve steigt vom violetten Spektralende her bis ca. 480 mu zunächst langsam an, dann aber ziemlich steil bis zum ersten Maximum von 504 mu. Nun folgt ein ungefähr gleich steiler Abfall bis zum Minimum bei rund 516 mu: dann beginnt ein sehr steiler Anstieg bis zum zweiten Maximum von 538 mu. Es folgt ein ebenso steiler Absturz bis circa 560 mu. Von da ab klingt die Absorptionskurve flacher aus, bei rund 600 mu ist wieder praktisch vollständige Transparenz erreicht.

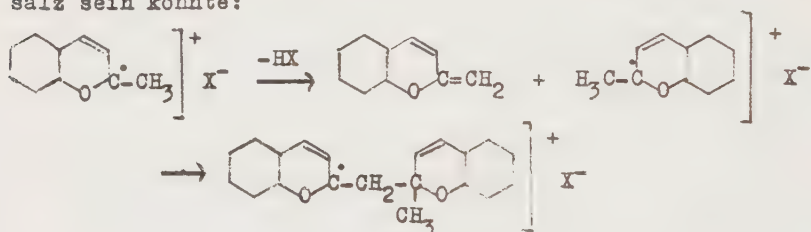
O. Riester hatte in der alkoholischen Lösung seines noch nicht völlig reinen Ceracidinsalzes folgende Maxima festgestellt:

schwaches Max.	bei	653 mu
starkes "	"	540 "
schwächeres "	"	502 "
schwaches "	"	472 "

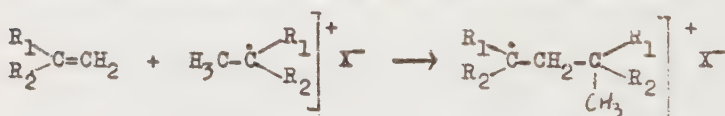
Wir können nun mit Bestimmtheit sagen, dass die beiden schwachen Maxima bei 653 und 472 mu durch Verunreinigungen

verursacht werden. Die Maxima bei 540 und 502 mμ sind dem Ceracidin zuzuschreiben; die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit unseren Messresultaten überein (Riester führte seine Messungen an einem Gitterspektroskop visuell durch).

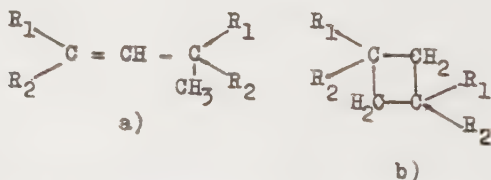
R. Wizinger und L. Stevens hatten im Jahre 1938 ¹⁷⁾ die Vermutung ausgesprochen, dass das Ceracidinsalz ein Additionsprodukt von Methylenbenzopyran an Methylbenzopyryliumsalz sein könnte:



Als Stütze für diese Annahme wiesen sie auf die Tatsache hin, dass manche einseitig schwach substituierten Äthylene wie Diphenyläthylen und Anisylphenyläthylen bei Gegenwart geringer Säuremengen die gleiche Reaktion zeigen.



Diese Produkte können nun unter Säureabspaltung in Dimere der Äthylene übergehen. Je nach Art des Ausgangsäthylens entsteht dabei entweder ein Butenderivat a) oder ein Cyclobutenderivat b).

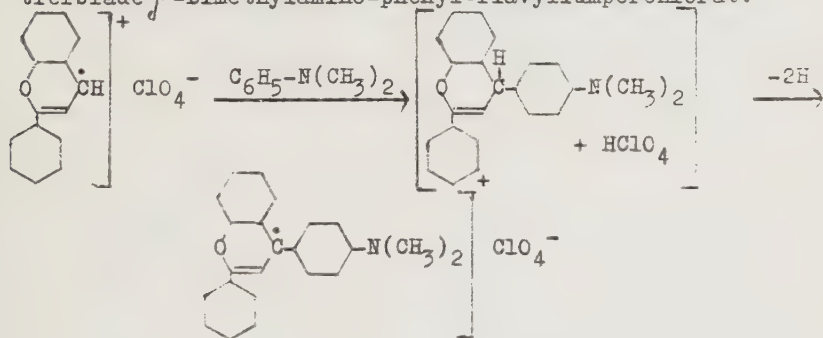


Nach dem gleichen Mechanismus geht, wie O. Schmitz-Dumont ^{17a)}

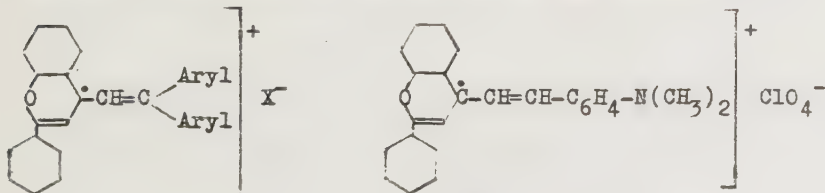
in einer sehr sorgfältigen Experimentalarbeit zeigte, auch die Dimerisation des Indols vor sich.

Diese Hypothese hat sich jedoch als Irrtum erwiesen. Den Weg zur richtigen Formel fanden wir auf Grund der Untersuchungen von R. Wizinger und A. Luthiger und H. von Tobel über das Verhalten des Flavylumperchlorats bei Kondensationsreaktionen.¹⁸⁾

Lässt man in Eisessiglösung Flavylumperchlorat auf Dimethylanilin einwirken, so bildet sich sehr rasch das tiefblaue β -Dimethylamino-phenyl-flavylumperchlorat:



Es findet also nicht nur Kondensation statt, sondern sofort anschliessend selbsttätige Dehydrierung zum Farbsalz. Der Leukokörper, der sich zuerst bei der Kondensation bilden muss, hat sich nicht fassen lassen. Die Reaktion gelingt auch bei anderen, leicht kondensierenden aromatischen Aminen. Mit Diaryläthylenen und Dimethylaminozimtsäure bilden sich Flavylumsalze vom Typus der Hämicyanine:

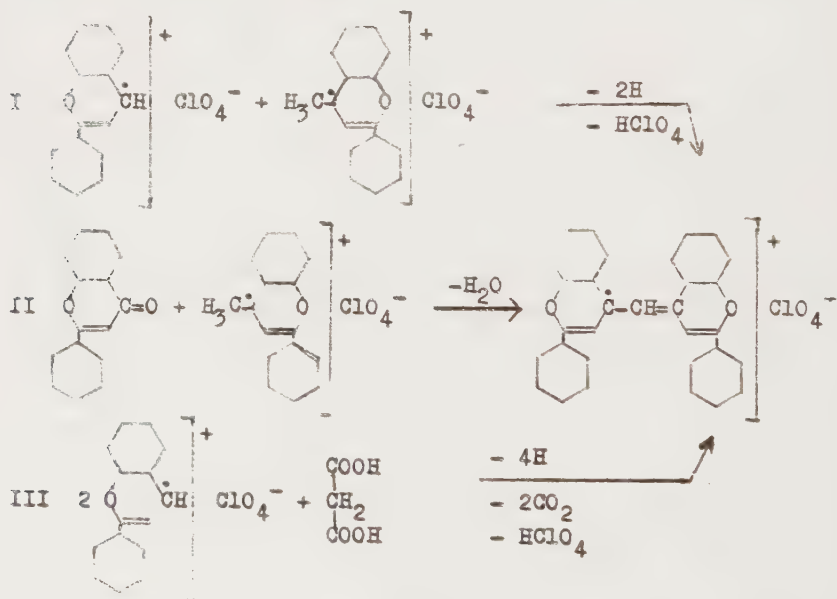


Aus Diaryläthylenen

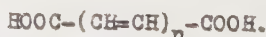
Aus Dimethylaminozimtsäure

Bei der Reaktion mit Dimethylaminozimtsäure tritt auch noch selbsttätige Dekarboxylierung ein.

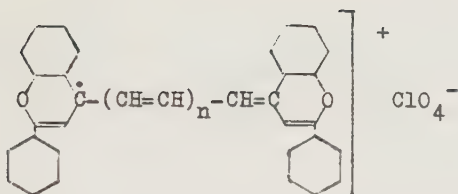
Besonders interessant ist aber der Befund, dass das Flavyliumperchlorat mit γ -Methylflavyliumperchlorat unter Bildung von symmetrischem Flavylomonomethincyanin reagiert. Das gleiche Farbsalz entsteht auch durch Kondensation von Flavon mit γ -Methyl-flavyliumperchlorat in Essigsäureanhydrid. Damit ist die Konstitution festgelegt. Interessanterweise bildet sich das Flavylomethin aber auch aus 2 Mol Flavyliumperchlorat und Malonsäure in Eisessig, bei Gegenwart von etwas Natriumazetat:



Die Reaktion lässt sich übertragen auf die Vinylenhomologen der Malonsäure:



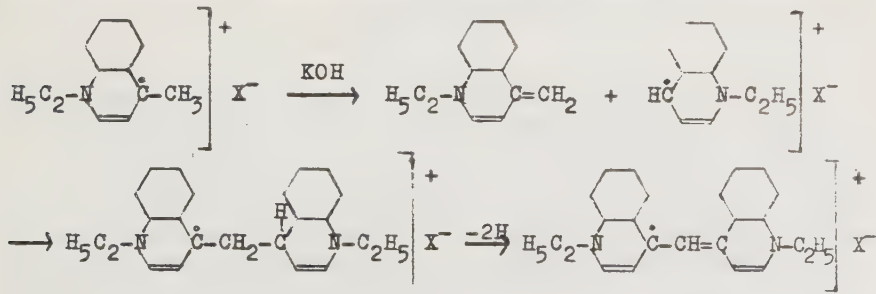
So ist es gelungen, auch die höhern Methine zu erhalten, bei denen $n = 1, 2$ und 3 ist:



Wir stellen also fest, dass das Flavyliumperchlorat in der β -Stellung leicht zu kondensieren vermag und dass die primär gebildeten Leukokörper sich ausserordentlich leicht zu den Farbsalzen oxydieren. Neuere Versuche, gemeinsam mit Th. Fotakis (unveröffentlicht) haben ergeben, dass sich diese Reaktion auch auf Substanzen mit reaktiver Methylen-Gruppe, wie Phenylmethylpyrazolon, Indandion und ähnliche übertragen lässt, wobei sich Farbstoffe vom Merocyanintyp bilden.

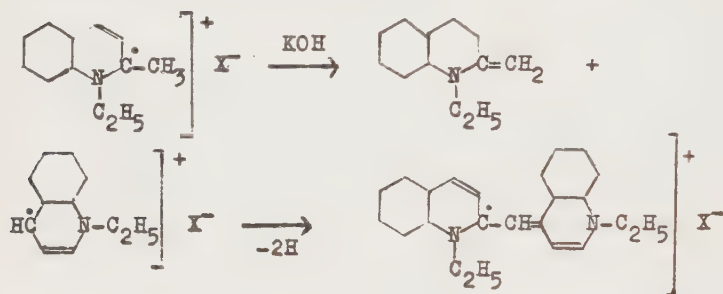
Bildungsweise I entspricht nun bemerkenswerterweise völlig der Bildung des Cyaninblaus, aus N-Methyl-chinoliniumsalz und Lepidiniumsalz bei Gegenwart von ein Mol Alkali, sowie der Bildung von Aethylrot aus Chinolinium- und Chinaldiniumsalz, bzw. des α -Methylhomologen des Aethylrots aus 2 Mol Chinaldiniumsalz und 1 Mol Alkali.

Das Alkali setzt aus dem Lepidiniumsalz die sehr reaktionsfähige Methylenbase in Freiheit, mit welcher das Chinoliniumsalz in β -Stellung kondensiert. Der Leukokörper oxydiert sich anschliessend ausserordentlich rasch zum Farbsalz:



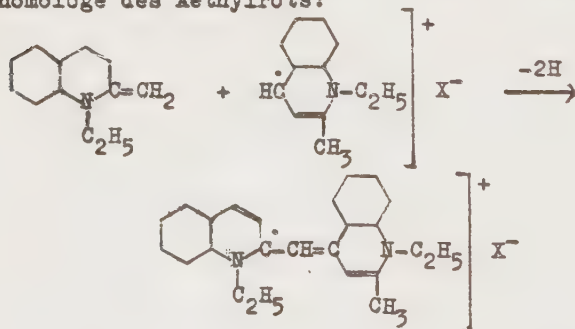
Cyaninblau

Analog bildet sich aus Chinoliniumsalz die entsprechende Methylenverbindung mit α -ständiger Methylengruppe. Wiederum reagiert das Chinoliniumsalz in der β -Stellung und die Dehydrierung schliesst sich an:



Aethylrot

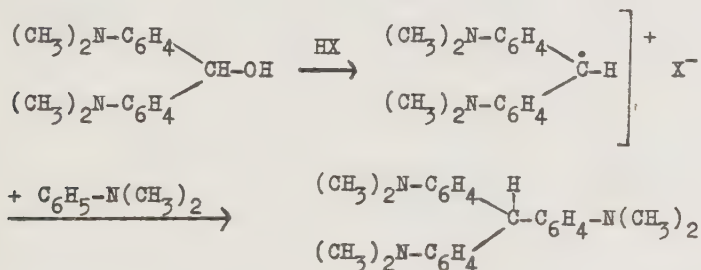
Aus 2 Mol Chinaldiniumsalz und einem Mol Alkali schliesslich, entsteht in ganz entsprechender Reaktionsfolge das α -Methylhomologe des Aethylrots:



Im unangeregten Grundzustand stehen diese Farbsalze dem Immoniumzustand zweifellos ausserordentlich nahe. Der Carbeniumzustand ist nur zu einem sehr geringen Prozentsatz an der Mesomerie beteiligt. Wir benutzen bei unseren Formeln bevorzugt die Carbeniumschreibweise - im Sinne einer Vereinfachung, weil diese Formulierung die hier in Frage stehenden Reaktionen besser versinnbildlicht.

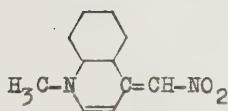
Das Aethylrot zeigt ein scharfes Hauptmaximum bei 559 mu und ein wesentlich schwächeres Nebenmaximum bei 518 mu. Die Maxima des Methylhomologen liegen wiederum bei 559 und 518 mu, nur ist das Nebenmaximum bei 518 mu weniger scharf wie beim Aethylrot 29).

Bei der Cyanin- und Isocyaninbildung, sowie bei der oben erwähnten Bildung von Farbsalzen aus Flavylumperchlorat, Dimethylanilin, Diaryläthylenen usw., haben wir es im Prinzip mit der gleichen Reaktion zu tun. Das Chinoliniumsalz und das Flavylumsalz kondensieren in der γ -Stellung und anschliessend tritt Dehydrierung zum Farbsalz ein. Diese Reaktionsfolge lässt sich in einen grösseren Rahmen einfügen 30). Die erste Stufe, die Kondensation zu einem Leukokörper findet ihr Analogon in der Kondensation von beispielsweise Michler's Hydrol in saurer Lösung zu Leukobasen von Triphenylmethanfarbstoffen, wie etwa bei der Bildung der Leukobase des Kristallvioletts:



Auch Benzhydrol selbst gibt bei Gegenwart von starken Säuren oder Komplexbildnern entsprechende Kondensationen.

Eigentlich handelt es sich hier nur um einen Spezialfall der elektrophilen Substitution. Das kondensierende Salz wird umso leichter reagieren je elektroaffiner es ist, d.h. je mehr die Carbeniumform an der Mesomerie beteiligt ist. Je weniger basizitätsverstärkende Gruppen in dem Salz enthalten sind, umso mehr nähert es sich dem Carbeniumzustand. Die passive Komponente wird umso leichter das Carbeniumsalz an-

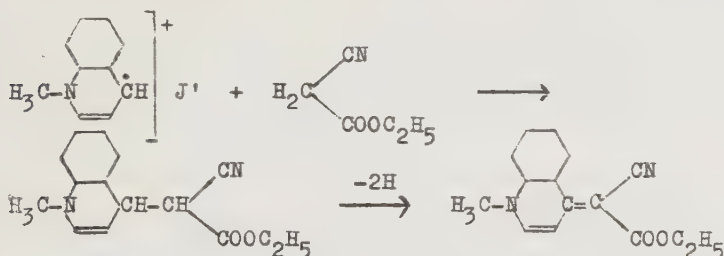


intensiv gelb

Smp.: 211° C

Hier dauert die Reaktion 3-4 Tage.

Noch langsamer verläuft der Prozess bei Cyanessigester. Nach 8-10 Tagen scheidet sich hier aus der Reaktionslösung ein Gemenge einer farblosen und einer schön orangegelben Substanz ab. Durch Extrahieren mit heissem Methanol lässt sich der Farbstoff herauslösen. Die farblose Substanz ist der zunächst entstehende Leukokörper. In diesem Falle haben sich also beide Stufen fassen lassen:



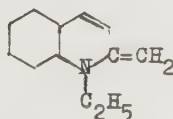
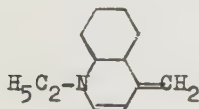
farblos

Smp.: 194° C

orangegelb

Smp.: 152° C

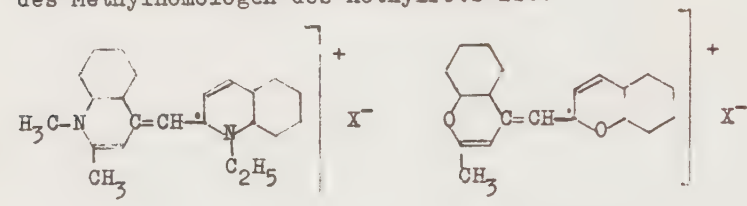
Bei der Cyanin- bzw. Isocyaninsynthese tritt das Chinoliniumjon in Reaktion mit den ausserordentlich stark basischen Aethylenen:



Dieser stark basische Charakter hat zur Folge, dass trotz der relativ geringen Reaktionsfreudigkeit des Chinolinium-

ions die Kondensation doch rasch erfolgt und die Dehydrierung besonders schnell vor sich geht.

Die Berücksichtigung dieser Beziehungen führt uns nun zu der Annahme, dass das Ceracidinsalz das Piryliumanalogue des Methylhomologen des Aethylrots ist:



4-Methyl-äthylrot

Ceracidinsalz

Für die angegebene Konstitutionsformel berechnet sich:

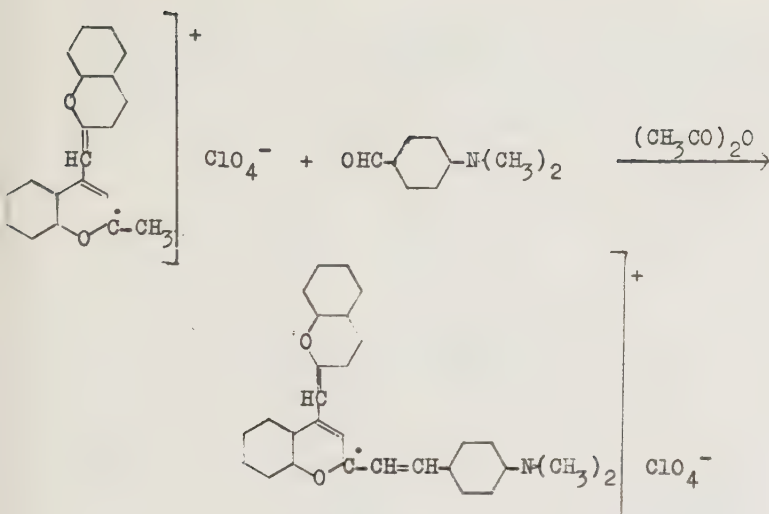
C = 62,11 %

H = 3,91 %.

Die Analyse gestaltet sich recht schwierig (Bericht des Analytischen Laboratoriums, A. Peisker, Brugg). Die Substanz explodiert so heftig, dass es Mühe machte die Verbrennung zu beherrschen. Infolgedessen dürfen wir wohl den etwas unschönen C-Wert von 61,58 % (H = 3,75 %) doch akzeptieren. Und das um so mehr, als ein Derivat des Ceracidinsalzes eindeutige Werte ergab.

In der obigen Formel erscheint an dem einen Piryliumring in 4-Stellung eine Methylgruppe. Eine solche Methylgruppe muss kondensationsfähig sein. Tatsächlich gelang auch die Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in Essigsäureanhydrid sehr glatt. Das blaurote Reaktionsgemisch färbte sich beim Erhitzen bald intensiv grün und nach dem Erkalten scheiden sich schöne, metallisch glänzende Nadeln ab.

Wenn unsere Annahme stimmt, müsste folgender Umsatz vor sich gegangen sein:



Für das neue Farbsalz berechnet sich :

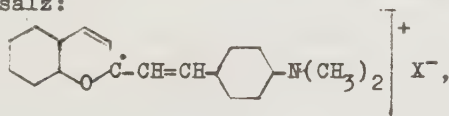
C = 67,24 % H = 4,67 % N = 2,70 %

Gefunden wurde :

C = 67,00 % H = 4,75 % N = 2,78 %

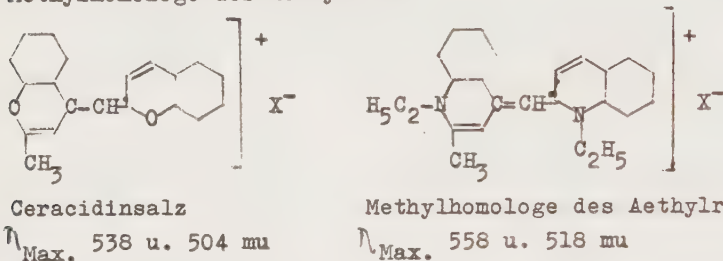
Auch der Verlauf der Absorptionskurve stützt unsere Konstitutionsformel. Die Eisessiglösung weist eine symmetrische, ziemlich breite langwellige Bande auf mit $\lambda_{\text{Max.}}$ rund 712 mμ. Ausserdem ist noch eine zweite steile Bande mit $\lambda_{\text{Max.}}$ 515 mμ und eine dritte schwache Bande mit $\lambda_{\text{Max.}}$ 485 mμ vorhanden.

Das Farbsalz:

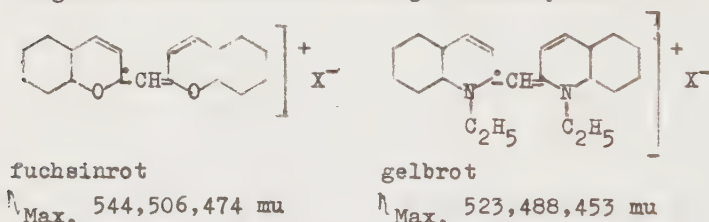


welches wir etwas weiter unten kurz besprechen werden, ist rein blau und zeigt $\lambda_{\text{Max.}}$ 635 mμ. Dass die Anfügung der Methylbenzopyrangruppe in β -Stellung einen bathochromen Effekt von 75-80 mμ zur Folge hat, erscheint durchaus plausibel. Wir dürfen daher wohl sagen, dass unsere Formel des Ceracidinsalzes hinreichend gestützt erscheint.

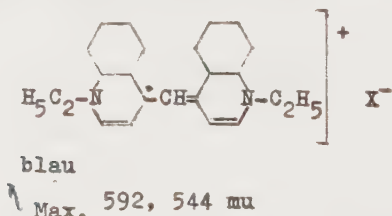
Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, dass das Ceracidinsalz bei etwas kürzeren Wellenlängen absorbiert als das Methylhomologe des Aethylrots:



Dies erscheint auf den ersten Blick merkwürdig, denn das symmetrische Benzopyrylomonomethin, bei welchem die Methin-Gruppe jeweils in der α -Stellung eingreift, absorbiert bei längeren Wellen als das analoge Pseudocyanin ⁹):

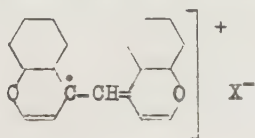


Das Aethylrot und sein Methylhomologes stehen mit $\lambda_{\text{Max.}}$ von 558 und 518 mu ziemlich genau in der Mitte zwischen dem Pseudocyanin und dem Cyaninblau:

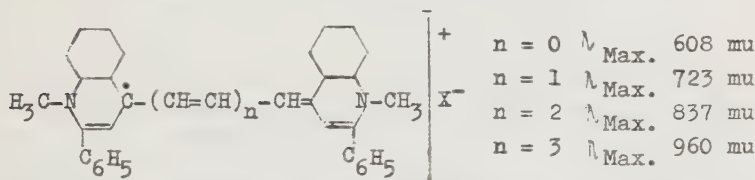


Man darf mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Absorptionsmaxima des Ceracidinsalzes zwischen denen des symmetrischen α, α -Benzopyrylomonomethins

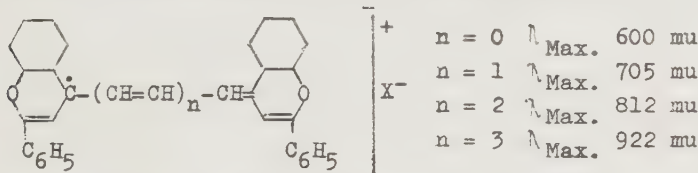
und des symmetrischen β, β -Benzopyrylomonomethins liegen. Da nun das Ceracidinsalz (α, β -Monomethin) bei etwas kürzeren Wellen absorbiert als das α, α -Monomethin, muss man den Schluss ziehen, dass das noch unbekannte β -Monomethin



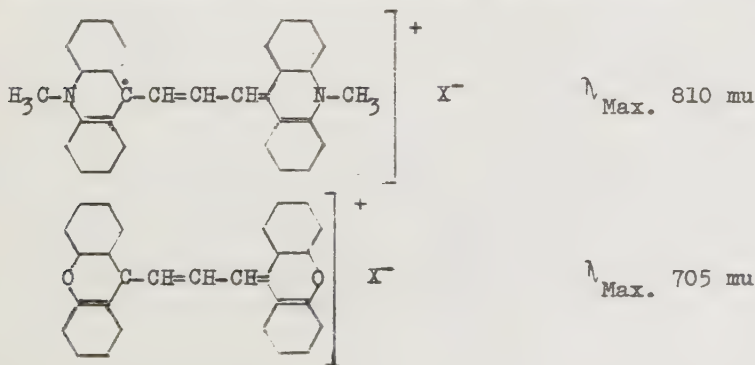
bei kürzeren Wellen absorbieren wird als das Ceracidinsalz. Diese Schlussfolgerung wird gestützt durch Beobachtungen in einigen anderen Reihen von Methinfarbstoffen. So absorbieren die Flavolinmethine ³²⁾:



bei etwas längeren Wellen als die Flavylomethine ³³⁾:



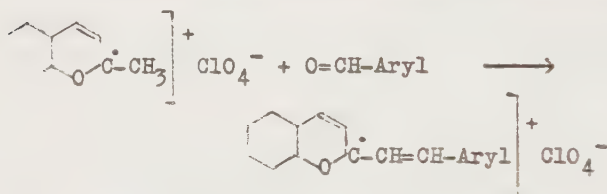
Ganz erheblich überlegen ist aber das symmetrische Acridintrimethin dem symmetrischen Xanthylotrimethin ³⁴⁾:



V

Wie bereits oben erwähnt, vermögen α -Methylpyryliumsalze in saurer Lösung, z.B. in Eisessig oder Eisessig und Säure, oder in Essigsäureanhydrid, mit aromatischen Aldehyden zu kondensieren.

So stand auch zu erwarten, dass sich aus unserem α -Methylbenzopyryliumsalz Styrylbenzopyryliumsalze bilden würden:



Die direkte Kondensation zwischen α -Methylbenzopyryliumsalz und aromatischen Aldehyden ist bisher nicht durchgeführt worden. Der Grund lag im Fehlen einer geeigneten Methode zur Reindarstellung des Ausgangsmaterials in vernünftiger Ausbeute. Dagegen sind, wie oben ebenfalls schon erwähnt wurde, aus dem nahverwandten Tetrahydroxanthyliumsalz und dem α -Methylnaphtopyryliumsalz durch Direktkondensation einige Styrylfarbstoffe aufgebaut worden¹⁷⁾. Diese beiden Pyryliumsalze sind beständiger als das α -Methylbenzopyryliumsalz.

Es wurde eingangs ferner berichtet, dass einige, vom α -Methylbenzopyryliumsalz abgeleitete Styrylfarbstoffe auf Umwegen dargestellt worden sind, nämlich durch Ringschluss in saurer Lösung aus o-Oxydibenzalazetonen oder durch Kondensation von Salicylaldehyd mit Benzalazetonen in Eisessig und Ueberchlorsäure. Beide Methoden sind ein wenig umständlich, weil für jeden Styrylfarbstoff ein besonderes ungesättigtes Keton dargestellt werden muss.

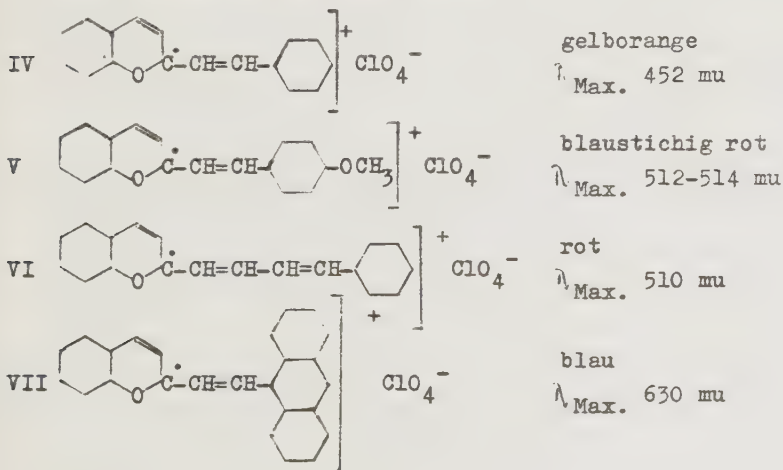
Da das α -Methylbenzopyryliumperchlorat durch unsere verbesserte Darstellungsmethode leicht zugänglich geworden ist, erscheint es nunmehr möglich, durch Kondensation mit Benzaldehyd und seinen Derivaten, Zimtaldehyden, ω -Aldehyden

und schliesslich unter schärferen Bedingungen auch mit Ketonen, zu einer grossen Zahl von Benzopyryliumfarbstoffen mit ungesättigter Seitenkette zu gelangen. Die systematische Bearbeitung dieser Farbstoffgruppe soll einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Ich selbst habe nur einige Vorversuche unternommen zur Ermittlung der Reaktionsfähigkeit des Methylbenzopyryliumsalzes.

Es ergab sich, dass das Methylbenzopyryliumsalz sehr viel leichter kondensiert als das Tetrahydroxanthyliumsalz oder das 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz. Mit aromatischen Aldehyden beginnt in manchen Fällen die Kondensation in Eisessig schon bei Zimmertemperatur. In der Wärme geht sie sehr rasch vonstatten. In manchen Fällen ist Zusatz von Essigsäureanhydrid zweckmässig. Die Reaktionsbedingungen müssen so gewählt werden, dass die Geracidinsalzbildung möglichst hintangehalten wird. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich manchmal, besonders bei basischen Aldehyden wie Dimethylaminobenzaldehyd, in Essigsäureanhydrid zu arbeiten.

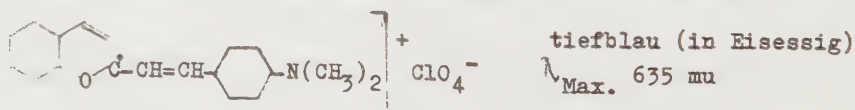
In analysenreiner Form habe ich bei meinen Vorversuchen folgende Farbsalze isolieren können:



Die Angaben über die Farbtöne und die Lage des Maximums beziehen sich auf die Lösung in Eisessig.

Die Kondensationen mit Benzaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd und Antracenaldehyd wurden in Eisessig durchgeführt. Mit Zimtaldehyd wurde in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid im Verhältnis 4:3 gearbeitet. Das Kondensationsprodukt mit Zimtaldehyd zersetzt sich in siedendem Eisessig relativ rasch, worauf beim Umkristallisieren sorgfältig zu achten war. Mit α -Naphtaldehyd bildet sich in Eisessig schnell ein blaurotes Farbsalz. Bei meinen wenigen, orientierenden Vorversuchen wurde ein Produkt erhalten, das zum Teil kristallin, zum Teil verharzt war. Es liess sich durch mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig weiter reinigen, aber Analyse und Absorptionskurve zeigten, dass die Reaktion nicht einheitlich verlaufen war.

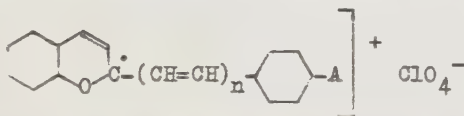
Das Hauptmaximum liegt bei rund 542 mu. Daneben erscheint ein etwas schwächeres Maximum bei 510 mu. Oberhalb 640 mu steigt eine wesentlich schwächere Bande an mit Maximum bei rund 680 mu. Dieser Teil der Absorptionskurve ist fraglos einem oder mehreren Nebenprodukten zuzuschreiben. Das Maximum bei 542 mu erscheint für den Naphtostyrylfarbstoff durchaus plausibel. Da wie gesagt, die Bearbeitung dieses Kapitels nicht in der Zielsetzung meiner Arbeit lag, habe ich Abstand davon genommen die optimalen Reaktionsbedingungen zu ermitteln. ebenso wie bei den Kondensationsversuchen mit Dimethylaminobenzaldehyd. Hier habe ich in Eisessig starke Ceracidinsalzbildung beobachtet. Ein Vorversuch in Essigsäureanhydrid ergab ein günstigeres Ergebnis. Das Farbsalz ist tief blau. Es war bereits früher von R. Wizinger aus Dimethylaminobenzalazeton und Salizylaldehyd dargestellt und seine Absorption gemessen worden:



Da gerade dieses Farbsalz in der geplanten späteren Untersuchung besondere Bedeutung haben wird, wollte ich dem künftigen Bearbeiter nicht vorgreifen. Die Farbsalze IV, V und VI erwiesen sich als identisch mit den Kondensationsprodukten von Salicylaldehyd mit Benzalazeton, Anisalazeton und Cinnamylidenazeton. Ihre Konstitution ist somit sicher-gestellt.

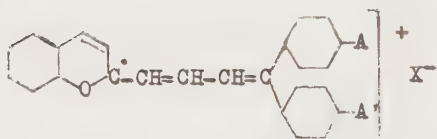
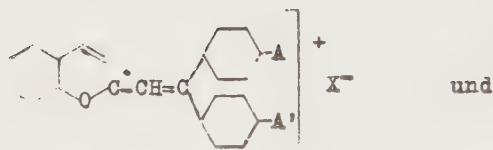
Es dürfte vielleicht interessant sein, den Plan der in Aussicht genommenen Untersuchung ganz kurz zu skizzieren:

Die Benzopyryliumstyrylfarbstoffe gehören zu den un-symmetrischen Cyaninen. Bei symmetrischen Cyaninen oder solchen mit zwar verschiedenen, aber gleich basischen Endgliedern, beträgt der Vinylensprung konstant ca. 100 mμ. Bei verschiedener Basizität der Endglieder aber nimmt der Vinylensprung mit steigender Kettenlänge immer mehr ab. Es soll nun eine möglichst grosse Zahl von Verbindungen des Typs:

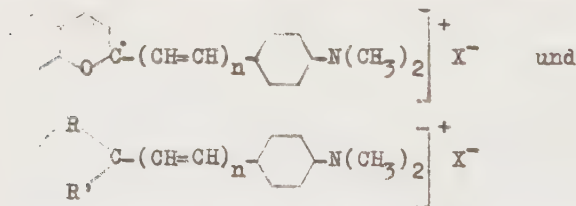


dargestellt werden und die Konvergenz in Abhängigkeit von der Natur des Substituenten A ermittelt werden.

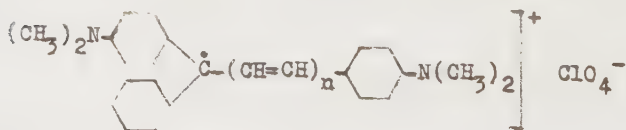
Beim jetzigen Stand der Erkenntnis muss man annehmen, dass der Vinylensprung sich demjenigen der symmetrischen Cyanine umso mehr nähern muss, je mehr der Rest $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}$ dem Benzopyrylorest elektronisch gleichwertig wird. Durch Kondensation des Methylbenzopyryliumsalzes mit Ketonen oder mit Diarylacroleinen, sollen Farbsalze folgender Typen synthetisiert werden:



Durch Anbringung des zweiten Arylrestes mit geeigneten Substituenten, wird sich die Basizität des Endgliedes noch weiter variieren lassen. Eine weitere Aufgabe wird darin bestehen, die Styrylbenzopyryliumsalze, die man auch als Benzopyrylhämicyanine bezeichnen kann, mit Hämicyaninen aus anderen Methylcarbeniumsalzen zu vergleichen. Besonders reizvoll dürfte der Vergleich der Reihen:



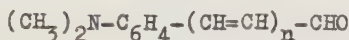
werden. Hierbei bedeuten R und R' zwei Gruppen, welche zusammengekommen basizitätsverstärkend wirken. Sie können zu einem Ring zusammengeschlossen sein, wie etwa zum Chinolinring, Benzoxazolring, Benzthiazolring usw., können aber auch vereinzelt stehen, wie in den Triarylcyaninen, z.B. in:



Da neuerdings das Dimethylaminophenyl pentadienal:



relativ gut zugänglich geworden ist (W.Haldimann und R.Wizinger, zum Patent angemeldet), stehen jetzt die Aldehyde:



mit $n = 0$ bis 3, lückenlos zur Verfügung. Es wird also mit hoher Wahrscheinlichkeit möglich sein, die Farbsalze mit bis zu 4 Vinylengruppen aufzubauen.

Auch zum Problem des dritten Auxochroms, sowie zum Problem der Beeinflussung des Vinylensprungs durch sterische Hinderung dürften sich einige Beiträge erwarten lassen.

Wiederum, um nicht vorzugreifen, sollen aus dem bisher bekannten Material noch keine theoretischen Rückschlüsse gezogen werden. Es sei nur darauf hingewiesen, dass die Anellierung eines Benzolringes beim Uebergang vom Styrylsalz IV zur Naphtostyrylverbindung, rund 100 mu beträgt und die Anellierung eines zweiten Benzolringes beim Uebergang zum Anthracenderivat VII, rund 90 mu ausmacht.

Es wird sehr interessant sein festzustellen, wie die Natur des anderen Endgliedes den Anellierungseffekt beeinflusst.

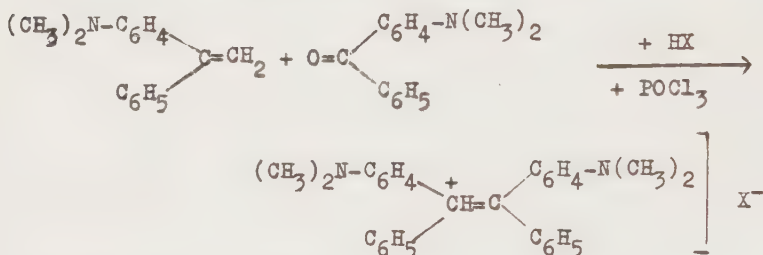
VI

Die Kondensation von α -Methylbenzopyryliumsalzen mit aromatischen Ketonen wurde erstmals von R.Wizinger und A.Bellefontaine³⁵⁾ und zwar am 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz durchgeführt. Naturgemäss muss hier unter wesentlich energischeren Bedingungen gearbeitet werden. Als Kondensationsmittel wurde Phosphoroxychlorid verwandt. Im Falle des Benzophenons war es nötig, zuerst das Benzophenonchlorid darzustellen.

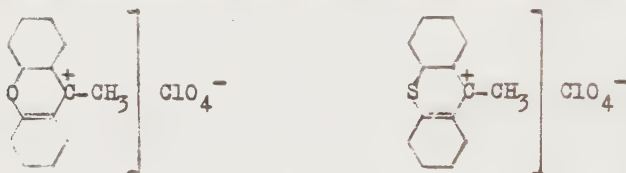
W.Stevens¹⁷⁾ hat die Reaktion auf das Tetrahydroxanthyliumsalz übertragen.

Schon 1930 hatte R.Wizinger³⁶⁾ beobachtet, dass sich α -Diaryläthylene und die ihnen entsprechenden Methylcar-

beniumsalze im wesentlichen unter den gleichen Bedingungen zu Tetraarylmethinen kondensieren lassen, z.B. ³⁷⁾:



Auch das Methylxanthylum- und Methylthioxanthylum-salz:



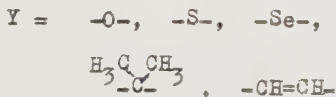
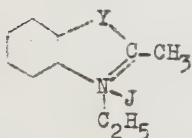
erwiesen sich dieser Reaktion zugänglich. Diese beiden Methylcarbeniumsalze stehen den Diarylcarbeniumsalzen sehr nahe. - Um Missverständnissen vorzubeugen, sei auch an dieser Stelle betont, dass wir den Ausdruck Methylcarbeniumsalz und Carbeniumsalz überhaupt, im Sinne einer Vereinfachung benutzen. Mit dieser Bezeichnung soll nicht ausgesagt werden, dass diese Verbindungen im unangeregten Grundzustand sich 100%ig im Carbeniumzustand befinden, sondern wir wollen damit nur in verkürzter Ausdrucksweise darauf hinweisen, dass der Carbeniumzustand an der Mesomerie mit beteiligt ist. Die Carbeniumform ist auf den Verlauf vieler Reaktionen von bestimmendem Einfluss, obwohl der Carbeniumzustand vielfach nur zu einem ganz geringen Prozentsatz an der Mesomerie beteiligt ist.

Methylcarbeniumsalze stehen im Gleichgewicht mit dem zugrundeliegenden Aethylen und freier Säure ³⁸⁾:

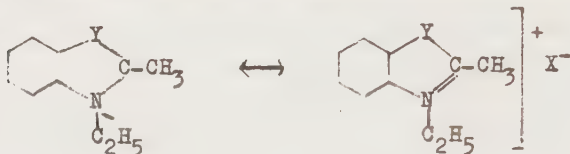


Wenn die Reste R und R' nur schwach basizitätsverstärkend wirken, d.h. schwache Elektronendonatoren sind, bleibt am Carbenium-C starker Elektronenmangel bestehen. Das C-Atom ist dann ein stark acidifizierend wirkender Elektronensauger und infolgedessen wird aus der CH₃-Gruppe leicht ein Proton abgespalten, unter Aethylenbildung. Da es die freien Aethylene (eventuell im angeregten polarisierten Zustand) sind, welche die Kondensationsreaktion eingehen, kann man mit schwach basischen Aethylenen bzw. Methylcarbeniumsalzen, auch in saurer Lösung und in Phosphoroxychlorid kondensieren. Sind jedoch die Reste R und R', die eventuell zu einem Ring zusammengeschlossen sein können starke Elektronenspender, so wird das Gleichgewicht zugunsten des Methylcarbeniumsalzes verschoben. Um die freien Aethylene zu erhalten, muss man einen Protonenacceptor wie Pyridin, oder sogar Alkali, zusetzen. Hier gelingt die Kondensation in POC₃ nicht mehr, denn in diesem Medium tritt praktisch kein freies Aethylen mehr auf. Wir können derartige stabile Methylcarbeniumsalze zwar noch mit aromatischen Aldehyden alkalisch gut kondensieren, aber nicht mehr ohne weiteres mit aromatischen Ketonen.

Das Hauptinteresse der Methinchemiker hat sich bisher den Methylcarbeniumsalzen mit N-Heterocyclus zugewandt, wie dem 2-Methyl-benzoxazolium-, -benzthiazolium-, -benzselenazoliumsalz, Lepidin- und Chinaldiniumsalz, die in der Patentliteratur meist als quaternäre Methylcycloammoniumsalze formuliert werden:



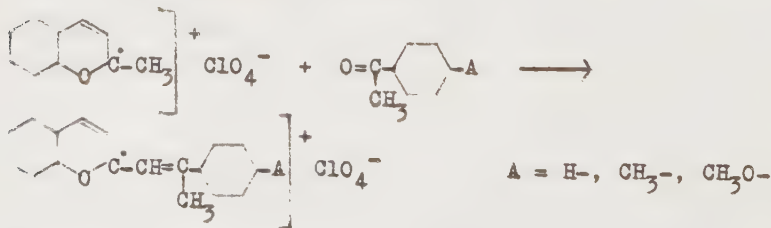
In Wirklichkeit haben wir es mit einer Mesomerie zwischen Methylcarbenium- und Cycloimmonium- (nicht Ammonium!) Zustand zu tun, wobei fraglos der Immoniumzustand überwiegt:



Der Imoniumzustand ist die reaktionsträge Form. Da dieser, wie gesagt überwiegt, gelingt hier die Kondensation in Phosphoroxychlorid nicht. Damit hängt es zusammen, dass der Gedanke an die Verwendung von Ketonen zu Synthesen in der Methinchemie, den meisten Spezialisten auf diesem Gebiet entrückt war. Und so kam es wohl auch, dass Versuche zu Kondensationen mit Acetophenonen bis in die neueste Zeit nicht beschrieben worden sind.

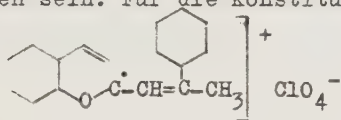
Die grosse Kondensationsfreudigkeit des 4-Methylbenzopyryliumperchlorats ermutigte mich, trotzdem Kondensationen mit einigen Acetophenonen zu versuchen, und ich war doch ein wenig überrascht, als sich herausstellte, dass sich sogar schon in Eisessig die Bildung neuartiger Farbsalze vollzog.

Es gelang, mit Acetophenon, p-Methylacetophenon und p-Methoxyacetophenon kristallisierte Produkte zu fassen. Am nächsten liegt der Gedanke anzunehmen, dass die Reaktionen nach folgendem Schema verlaufen:



Das Kondensationsprodukt mit Acetophenon bildet kleine,

orangefarbene Kristalle, die sich bei 160 Grad zu zer-
setzen beginnen. Der Verlauf der Absorptionskurve zeigt,
dass das Produkt nicht einheitlich sein kann. Die Substanz
hat ein Maximum im langwelligen Ultraviolett. Im sichtbaren
Gebiet fällt der absteigende Kurvenast langsam nach längeren
Wellen zu ab. Bei rund 540 mu wird der Kurvenverlauf durch
ein Maximum unterbrochen. Noch bei 700 mu ist eine mässig
starke Absorption vorhanden und erst bei etwa 800 mu wird
wieder völlige Transparenz erreicht. Das Maximum bei etwa
540 mu dürfte wohl auf die Anwesenheit von Ceracidinsalz
zurückzuführen sein. Für die Konstitution berechnen sich:



62,35 % C

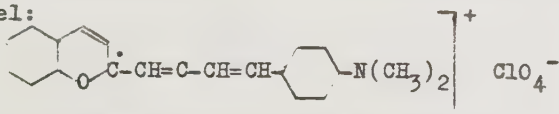
4,36 % H

Gefunden wurden: 66,35 % C

4,57 % H

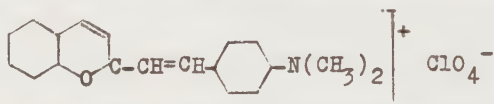
Durch weiteres Umkristallisieren wurde keine wesentli-
chere Reinigung erreicht.

In der oben entworfenen Konstitutionsformel erscheint
eine Methylgruppe, welche kondensationsfähig sein müsste.
Tatsächlich liess sich unser fragwürdiges Produkt in Essig-
säureanhydrid mit Dimethylaminobenzaldehyd bei Wasserbad-
temperatur glatt kondensieren. Das so entstandene Farbsalz
bildet metallisch-grün glänzende Kriställchen, die sich in
Aethanol und Eisessig mit grünstichig blauer Farbe lösen.
Das Absorptionsmaximum liegt bei rund 677 mu. Die Absorp-
tionskurve zeigt einen durchaus normalen Verlauf und die
Analyse stimmte sehr gut auf die erwartete Konstitutions-
formel:



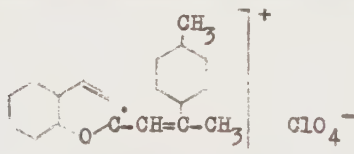
Die Lage des Maximums scheint wenigstens auf den ersten

Blick mit dieser Formel vereinbar. Das Kondensationsprodukt von Dimethylaminobenzaldehyd mit α -Methylbenzopyryliumsalz:



hat ein Maximum von 635 mu. So darf man wohl annehmen, dass das im uneinheitlichen Ausgangsmaterial vorhandene Methylstyrylsalz in der erwähnten Weise kondensiert hat und durch günstige Löslichkeitsverhältnisse bedingt, ohne die Verunreinigungen auskristallisierte.

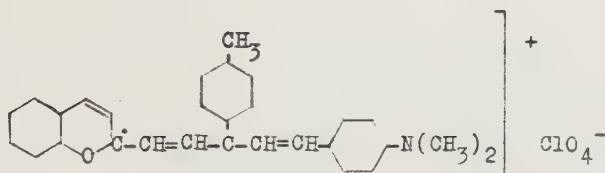
Das Kondensationsprodukt mit p-Methylacetophenon bildet nach dem Umkristallisieren orangerote Nadeln. Die C,H-Bestimmung ergab gute Uebereinstimmung mit den errechneten Werten für die erwartete Konstitution:



Nicht mit dieser Konstitution vereinbar war aber der Verlauf der Absorptionskurve im sichtbaren Gebiet. Aus dem Ultraviolett fällt von einem offensichtlich in der Nähe von 400 mu stark ausgeprägten Maximum der Kurvenast steil ab, bei rund 500 erscheint ein schwaches, bei 538 mu ein stärkeres Maximum. Dieser Teil der Kurve hat grösste Ähnlichkeit mit der Absorption des Ceraacidinsalzes. Vermutlich ist das Produkt trotz stimmender Analysenzahlen mit Ceraacidinsalz verunreinigt.

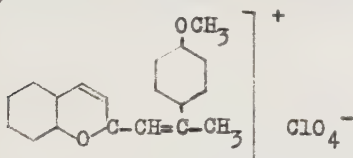
Wiederum ging die Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd glatt vonstatten.

In festem Zustande bildet das neue Farbsalz Nadeln mit tiefvioletter, metallischem Oberflächenglanz. Die Lösungsfarbe ist blaugrün, das Absorptionsmaximum liegt bei rund 740 mu. Die Analysenwerte stimmen (C,H,N) ausgezeichnet auf die Formel:



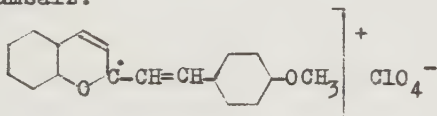
Demnach würde die aus dem p-Methylacetophenon stammende Methylgruppe einen hypsochromen Effekt von rund 30 mu hervorgebracht haben. Diese Tatsache sei hervorgehoben, doch möchten wir vorerst keinen Erklärungsversuch geben.

Die Kondensation des α -Methylbenzopyryliumsalzes mit p-Methoxyacetophenon führt zu einem in gelborangefarbenen Nadeln kristallisierenden Produkt, dessen Analysenzahlen (C,H) die Konstitutionsformel:



zu bestätigen scheinen:

Wenigstens vorläufig befremdend wirkt aber der Befund der spektralen Untersuchung. Die grünstichig-gelbe Eisessiglösung hat ein gut ausgeprägtes Maximum bei 430 mu und ein schwächeres bei 370 mu. Vergleicht man damit das Kondensationsprodukt von Anisaldehyd mit α -Methylbenzopyryliumsalz:

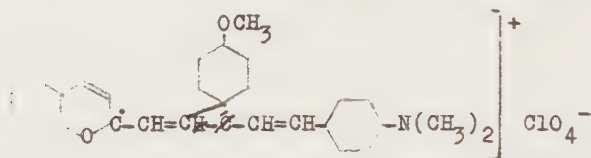


welches bei rund 513 mu liegt, so würde das bedeuten, dass die Methylgruppe einen hypsochromen Effekt von über 80 mu hervorgebracht hätte. Wenn auch nach dem gegenwärtigen Stand der Erkenntnis zu erwarten steht, dass die Methylgruppe an dieser Stelle hypsochrom wirkt, ist doch der Betrag von 80 mu auffallend hoch. In solchen Fällen ist man versucht, seine Zuflucht zu sterischen Effekten zu nehmen; ohne eingehende Untersuchung ist aber eine solche Annahme nicht zulässig.

Auch in diesem dritten Falle verläuft die Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd sehr schön.

Die Kristalle zeigen violetten Metallglanz, die Lösung in Eisessig ist nicht wie bei den beiden eben besprochenen analogen Produkten blaugrün, sondern rein grün. Dies rührt daher, dass diese Verbindung im sichtbaren Gebiet 2 Absorptionsbanden besitzt. Eine langwellige mit $\lambda_{\text{Max.}} 640 \text{ m}\mu$ und eine kurzwellige mit $\lambda_{\text{Max.}} 415 \text{ m}\mu$.

Wäre man nicht nach den bisherigen, zum Teil undurchsichtigen Beobachtungen sehr zurückhaltend geworden, so wäre man geneigt, aus den wiederum sehr schön stimmenden Analysenzahlen (C,H,N) dem Produkt die vorschriftsmässig zu erwartende Konstitutionsformel zu erteilen, nämlich:



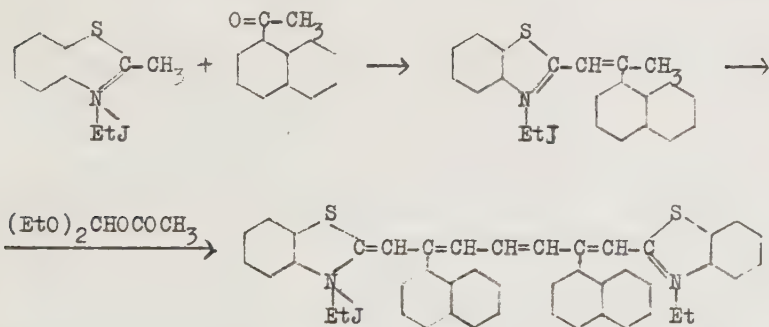
Am ehesten lassen sich die Widersprüche durch folgende, einstweilen noch sehr unsichere Annahme erklären:

Vorausgesetzt, die endständige Methylgruppe würde tatsächlich einen hypsochromen Effekt bis zu 80 m μ ausüben, so könnte man sagen, die Kondensationsprodukte mit Acetophenon und p-Methylacetophenon waren mit bei längeren Wellen absorbierenden Nebenprodukten verunreinigt; die eigentlichen Absorptionsmaxima müssten im langwelligen Ultraviolett liegen, was tatsächlich der Fall ist. Bei der Kondensation mit Dimethylaminobenzaldehyd würde in allen 3 Fällen die Reaktion den erwarteten Verlauf nehmen und die Verunreinigungen abgetrennt werden. Es müsste allerdings das Gebiet noch weiter ausgebaut werden, um aufzuhellen, warum die Farbsalze aus Methylbenzopyryliumsalz mit Methyl- und Methoxyacetophenon bei kürzeren Wellen absorbieren als das Farbsalz, ausgehend von Acetophenon. Es wäre an sich möglich gewesen, dieses Problem in den Rahmen unserer Untersuchungen einzubeziehen.

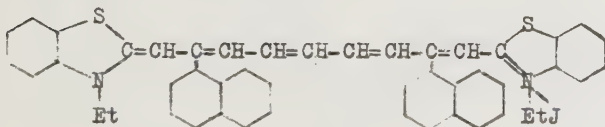
Dann aber hätte die Gefahr bestanden, dass die Synthese unsymmetrischer Methine mit dem Piryliumsalz als dem einen Endglied und N-Heterozykeln als zweitem Endglied kaum mehr hätte bearbeitet werden können, umsomehr, als mit hoher Wahrscheinlichkeit Schwierigkeiten zu erwarten waren.

Für die Richtigkeit der Annahme, dass die Kondensation des Δ -Methylbenzopyryliumsalzes mit Acetophenonen und dann weiter mit p-Dimethylaminobenzaldehyd doch im Sinne der skizzierten Formeln vor sich gehen kann, spricht eine neuere Untersuchung von L.G.S.Brooker und O.Hesseltine aus dem Jahre 1955, über welche Brooker in einem zusammenfassenden Vortrag über Sensibilisatoren, auf dem 14.Intern. Kongress für reine und angewandte Chemie, im Juli 1955 kurz referierte.

Er teilte mit, dass sich die zur Synthese von Sensibilisatoren üblichen Ausgangsmaterialien, z.B. Methylbenz-thiazoliumsals, mit Acetophenonen kondensieren lassen. Die entstehenden Produkte enthalten dann eine reaktionsfähige Methylgruppe und lassen sich nun zum Aufbau langkettiger Methine verwenden. In seinem Vortrag führte er folgende Beispiele an:



Mit Malondialdehyd entsteht



Brooker benutzt hier der Einfachheit halber die noch vielerorts übliche Ammoniumformulierung. Streng genommen müssten an dem einen N die unbesetzten Elektronenpaare eingezeichnet werden.

Diese hochinteressanten Befunde von Brooker und Hesseltine lassen hoffen, dass unsere Kondensationsreaktionen mit Acetophenonen vielleicht doch aussichtsreicher sind, als wir nach unseren etwas verwirrenden Ergebnissen, zunächst anzunehmen geneigt waren. Dies soll eine spätere Spezialuntersuchung ermitteln.

VII

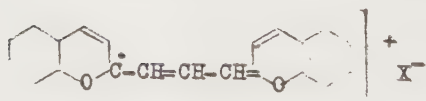
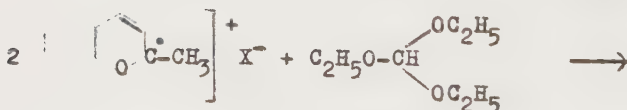
Nachdem das 6'-Methylbenzopyryliumsalz gut zugänglich geworden ist, war der Weg zu neuen Synthesen mit Hilfe dieses Ausgangsmaterials geebnet.

O. Riester⁹⁾ hatte in seiner mehrfach zitierten Dissertation, mit Hilfe seines damals noch schlecht zugänglichen Eisenchloriddoppelsalzes das [Bis-2-(benzopyrylo)]-mono- und -trimethin-cyaninsalz dargestellt:



In Eisessig fuchsinrot

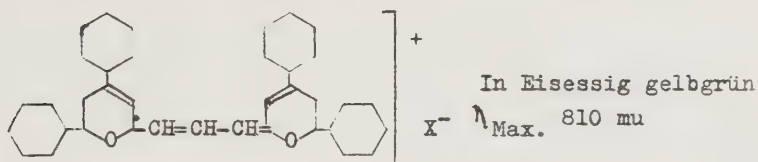
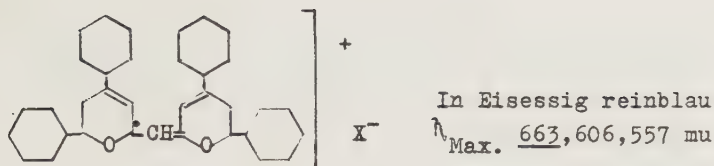
$\lambda_{\text{Max.}}$ 544, 506, 474 mμ



In Eisessig grünblau

$\lambda_{\text{Max.}}$ 676, 649, 622 mμ

In analoger Weise baute er das [Bis-2-(4,6-diphenyl-pyrylo)]-mono- und -trimethin-cyaninsalz auf:



Merkwürdigerweise gelang es ihm aber nicht, weder aus Methylbenzopyryliumsalz, noch aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz, die symmetrischen Pentamethine oder Heptamethine zu erhalten.

Wenngleich in unserem Arbeitskreis auch noch mit einigen anderen Pyryliumsalzen versucht wurde symmetrische Penta- und Heptapyrylomethine mit 2-ständiger Methinkette zu synthetisieren, so hat sich bisher noch niemals ein eindeutiger Erfolg eingestellt. Dagegen wurden Penta- und Heptamethine mit 4-ständiger Methinkette gefasst. Den Grund für das Versagen der Reaktion in der λ -Reihe zu ermitteln, war bisher nicht möglich. Auch einige eigene Vorversuche ermutigten nicht zur Weiterarbeit. Darum wandten wir uns einer anderen Aufgabe zu, die uns interessant erschien.

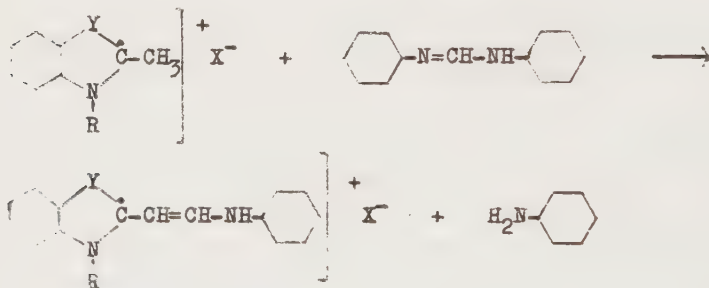
Aus den Cycloimoniumsalzen mit λ -ständiger, reaktionsfähiger Methylgruppe, lassen sich nach verschiedenen Verfahren sogenannte ω -Aldehyde, bzw. deren Imide und Imidsalze aufbauen und von diesen Substanzen aus ist es möglich, nicht nur symmetrische, sondern auch unsymmetrische Cyanine und auch Merocyanine aufzubauen. Man darf sagen, dass jeder neue ω -Aldehyd eine ähnliche Bereicherung der Methinchemie bedeutet, wie die Entdeckung eines neuen, diazotierbaren Amins in der Azochemie.

Wir wollen die verschiedenen, in der Literatur beschriebenen Verfahren zum Aufbau der ω -Aldehyde hier nicht im einzelnen besprechen, sondern uns auf die Verfahren beschränken,

die für unsere Zwecke erfolgversprechend sein konnten.

In einer wirklich sehr interessanten Arbeit beschreiben L.G.S.Brooker und Mitarbeiter ³⁹⁾ folgende Methode zur Gewinnung von *W*-Aldehyden:

"Methylcycloammoniumsalze" werden mit Diphenylformamidin unter Verwendung von Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel erhitzt, oder man schmilzt beide Komponenten ohne jedes Lösungsmittel (in besonderen Fällen mit Natriumazetat) zusammen. Unter Abspaltung von Anilin erhält man so die Imidsalze der omega-Aldehyde:



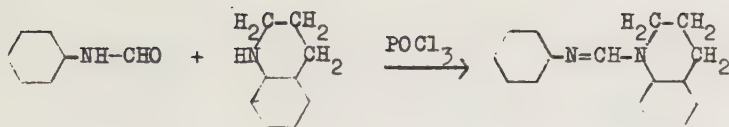
Die entstehenden Phenylaminovinylencarbeniumsalze sind von gelber oder roter Farbe.

Bei den in Essigsäureanhydrid durchgeführten Reaktionen kann die Phenylaminogruppe acetyliert werden, was mit Farbaufhellung verbunden ist.

Als Nebenreaktion tritt in mehr oder weniger starkem Masse die Bildung der symmetrischen Trimethine auf (analog der Bildung aus Orthoameisensäureester, Kondensation im Verhältnis 1:2). Die Abtrennung geht relativ schwer vonstatten und ist mit grossen Substanzverlusten verbunden.

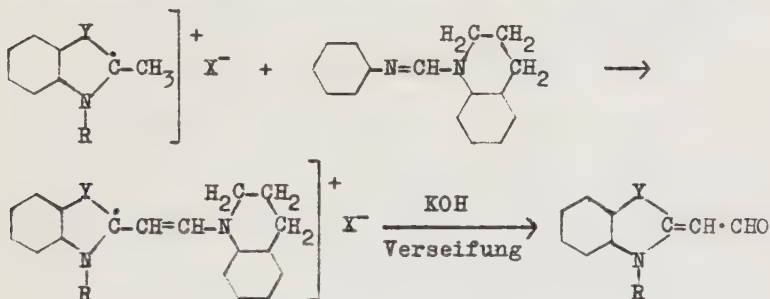
Bessere Resultate sollen sich bei Verwendung von Phenyltetrahydrochinolyl-formamidin ⁴⁰⁾ an Stelle von Diphenylformamidin erzielen lassen.

Phenyl-tetrahydrochinolyl-formamidin entsteht durch Kondensation von Formanilid und Tetrahydrochinolin mittels Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel:

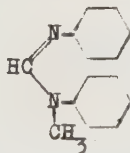


Amidin

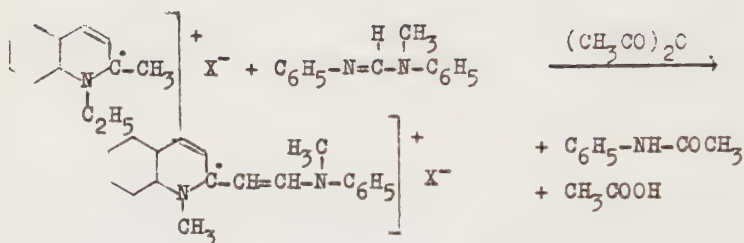
Durch Erwärmung des so erhaltenen Amidins mit Methylcycloammoniumsalzen in Essigsäureanhydrid, erhält man unter Abspaltung von Anilin das entsprechende Arylaminodimethin und daraus durch alkalische Verseifung den freien *W*-Aldehyd:



Dr. N. Roh in Ludwigshafen am Rhein ⁴¹⁾ beschreibt ein etwas schonenderes Verfahren zur Darstellung von *W*-Aldehydsalzen. An Stelle des Diphenylformamidins verwendet er Alkyl-o-Aryl-diphenylformamidine, z.B. N-Methylformamidin:

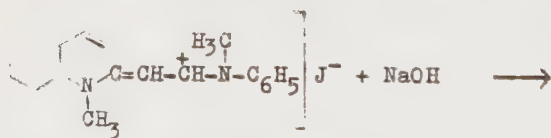


Seine Methode hat den Vorteil, dass er nicht in der etwas brutalen Schmelze arbeiten muss, sondern dass die Kondensationen ausschliesslich unter Verwendung von Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel gelingen. Anilin wird in Form von Acetanilid abgespalten:

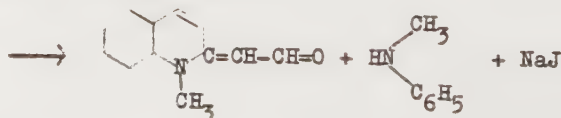


Der Nachteil der Methode ist der, dass die unsymmetrischen Formamidine umständlicher darzustellen sind als das Diphenylformamidin. Man muss die Formylverbindungen eines primären aromatischenamins in Anwesenheit von POCl_3 mit einem sekundären aromatischen Amin umsetzen.

Die Kondensation von α -Chinolinjodäthylat mit N-Methyldiphenylformamidin erfordert etwa 2 Stunden. Das N-Methylanilidsalz des Aldehyds scheidet sich nach dem Erkalten aus dem Reaktionsgemisch in kristallisierter Form ab. Dieses, in Wasser mit gelber Farbe schwer lösliche Salz wird nun mit überschüssiger NaOH zum freien Aldehyd verseift. Auf 70 Teile Salz werden 300 Teile NaOH vom spez. Gewicht 1,2 genommen und das Gemisch unter Aufrechterhaltung der NaOH-Konzentration so lange mit Wasserdampf behandelt, bis kein Monomethylanilin mehr übergeht:



elektromere Carbeniumformel



Der Aldehyd fällt zunächst als dunkler, harziger Rückstand an. Dieser wird mit heissem Benzol ausgezogen. Die benzolische Lösung wird eingeeengt und dann mit Cyclohexan ver-

setzt, bis zum Auftreten einer schwachen Trübung und dann warm mit Tierkohle gereinigt. Beim Filtrieren wird eine klare, gelbe Lösung erhalten. Bei weiterem Zusatz von Cyclohexan scheidet sich der Aldehyd in fester Form ab.
Smp.: 101-102 Grad C.

Die Reinigung ist also, wie dies bei ω -Aldehyden leider die Regel ist, auch in diesem Falle recht umständlich.

Für viele Kondensationen ist es allerdings nicht nötig, den Aldehyd in freier Form zu isolieren, da die Kondensationen mit leichter reagierenden passiven Komponenten auch mit den Aldehyd-Anilidsalzen gelingen. Das Verfahren von Roh lässt sich mit Erfolg auch auf andere Cyclomethylammoniumsalze übertragen.

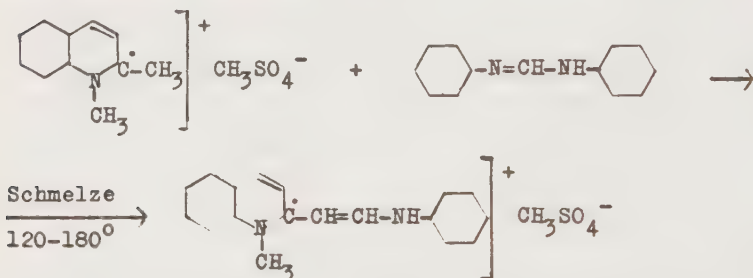
Aus farbtheoretischen Gründen erschien es uns zweckmässiger, die N-Methylverbindungen zu synthetisieren. Es ist erwiesen, dass die einen wesentlich grösseren Raum beanspruchenden Aethylgruppe unter Umständen, vor allem bei gedrungen gebauten Methinen zu sterischen Hinderungen führen kann. Dies kann beachtliche Verlagerungen des Absorptionsmaximums zur Folge haben, so dass die Erfassung klarer Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe erschwert wird. Für die technische Verwendung allerdings ist es vorteilhafter, Cyanine mit N-Aethylgruppen darzustellen. Die ersten Cyanine enthielten als Alkylreste Isoamylgruppen. Photographische Platten, mit solchen Cyaninen als Sensibilisatoren versehen, waren nicht haltbar. Sie verschleierten nach relativ kurzer Zeit. Man hätte also die Platten erst unmittelbar vor der Aufnahme sensibilisieren müssen. Dies hätte zur Not in der Dunkelkammer des Berufsphotographen durchgeführt werden können. Für Amateurphotographen, insbesondere für Landschaftsaufnahmen kam dies nicht in Frage. So haben sich diese Sensibilisatoren zunächst nicht durchsetzen können und gerieten in Vergessenheit.

Den gleichen Effekt wie die Amylgruppe, bewirkt auch in abgeschwächtem Masse, die Methylgruppe.

Miethe (1902) fand nun, dass Cyanine mit N-Aethylgruppen

nicht verschleiern wirken. Diese Entdeckung bedeutete für die Entwicklung der Sensibilisierungsfarbstoffe den Beginn einer neuen Epoche. Für diesen verschiedenartigen Einfluss der einzelnen Alkylgruppen fehlt uns heute noch jede Erklärung.

Wir übertrugen nun die Brooker'sche Methode auf N-Methylchinaldinium-methylsulfat:

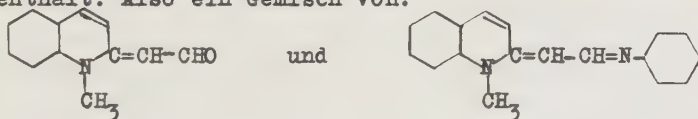


Das Anilidsalz ist gelb gefärbt und bildet Kristalle in Form von kleinen Plättchen. Es hat einen scharfen Schmelzpunkt von $250-251^\circ$ und löst sich in Eisessig und Aethanol mit gelber Farbe. Die Analyse ergab ein sehr gut stimmendes Resultat. Das Absorptionsmaximum bei rund 444 μ unterscheidet sich kaum von demjenigen der N-Aethylverbindung (443 μ).

Nach der bereits oben angeführten Methode versuchten wir, das Anilidsalz über das freie Anilid (Schiffsche Base) zum sogenannten ω -Aldehyd zu verseifen. Wir verwendeten ebenfalls einen Ueberschuss an Lauge, ca. drei Mol. Bei Zugabe der Lauge zur alkalischen Lösung tritt Farbvertiefung von gelb nach orange auf. Die Verseifung wurde bei Wasserbadtemperatur durchgeführt. Durch Ausfällen mit viel Wasser fällt der Aldehyd in amorpher Form an. Beim Stehenlassen bildet sich dann aber relativ schnell die kristalline Form aus: feine orangerote Nadelchen mit metallischem Oberflächenglanz. Es wurde versucht, das Produkt durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser zu reinigen. Ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkristalli-

sieren liess sich leider nicht finden. Die Trocknung gestaltete sich schwierig. Beim Trocknen im Hochvakuum findet rasch Zusammenbacken der Substanz statt. Wir trockneten aus diesem Grunde im Vakuumexsiccator, bei ca. 15 mm Hg über Calciumchlorid. Die Substanz hatte sodann einen Schmelzpunkt von 88-89° C.

Die Analyse ergab nun, dass kein einheitliches Produkt vorlag. Der hohe Stickstoffwert macht es wahrscheinlich, dass die Verseifung nicht vollständig war und unsere Substanz auch eine Beimengung des Säureabspaltungsproduktes enthält. Also ein Gemisch von:

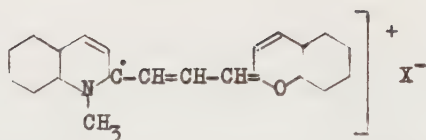


ω-Aldehyd: Ber.N 7,56 %
Gef.N 9,52 %

Säureabspaltungsprodukt: Ber.N 10,76 %

Diese Versuche haben also gezeigt, dass zur vollständigen Verseifung des Anilidsalzes entweder das Anilin aus dem Reaktionssystem - Schiff'sche Base im Gleichgewicht mit Anilin und Aldehyd - entfernt werden muss, oder dass ein sehr grosser Ueberschuss an Alkali anzuwenden ist. Den ersten Weg hatte ja Roh beschritten. Diese Methode jedoch erschien uns mit all zu grossen Verlusten verknüpft, so dass wir sie lieber vermieden haben. Spätere Versuche zeigten ausserdem, dass unser Gemisch von freiem Aldehyd und Schiff'scher Base für die geplanten Kondensationsreaktionen ohne weiteres brauchbar war.

Wir schritten nun zur Darstellung des Anilidsalzes aus dem ω -Methylbenzopyryliumsalz, das bisher noch nicht bekannt war. Falls es gelingen würde diese Substanz zu fassen, wäre Aussicht vorhanden, zu den verschiedensten, zum Teil sehr interessanten unsymmetrischen Cyaninen zu gelangen. Besonders reizvoll erschien uns der Aufbau folgenden Cyanins:

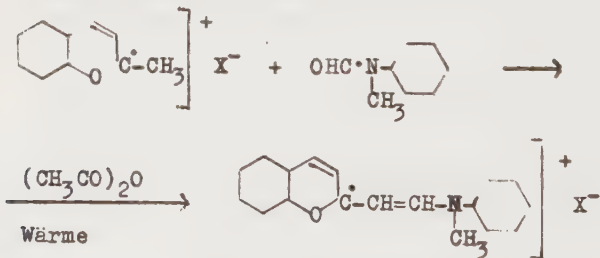


Dieses wäre ein bisher noch unbekannter Uebergangstyp von den Chinocyaninen zu den Benzopyrylocyaninen.

Das eben erwähnte Verfahren von Brooker, schmelzen des α -Methylbenzopyryliumperchlorats mit Diphenylformamidin usw., erwies sich als nicht gangbar. Das Benzopyryliumsalz ist für diese etwas heroische Methode zu empfindlich. Es entstand ein schwarzrotes Zersetzungsprodukt, mit dem nichts anzufangen war.

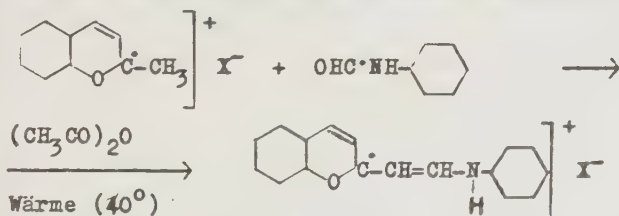
Kondensationsversuche in Essigsäureanhydrid verliefen ebenfalls undurchsichtig. Isolieren liess sich lediglich etwas Ceracidinsalz.

Roh hatte bei seinen Kondensationen in Essigsäureanhydrid Monomethyldiphenylformamidin verwandt. Wir versuchten nun, ob man nicht in einfacherer Weise zum Ziel kommen könnte, durch Anwendung des leicht zugänglichen Formylmonomethylanilins, welches bekanntlich bei der Vilsmeier'schen Aldehydsynthese verwandt wird:



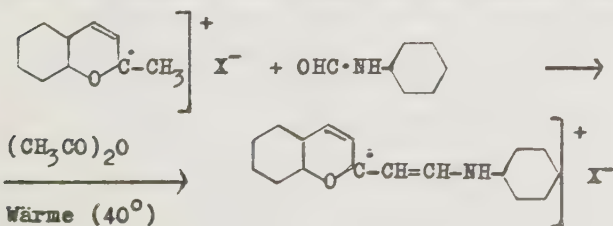
Beim Erwärmen der beiden Komponenten in Essigsäureanhydrid zeigte sich der Beginn der Kondensation durch Veränderung des Farbtons der Reaktionslösung von gelb nach orange an. Dies sprach für den erwarteten Reaktionsverlauf. Sehr rasch aber trat Verfärbung nach rotviolett ein und wir mussten bei der Aufarbeitung feststellen, dass sich zu einem grossen Prozentsatz wieder einmal das lästige Ceracidinsalz gebildet hatte.

Erfreulicherweise hatten wir aber bei einer noch weiteren Vereinfachung der Methode Erfolg. Es zeigte sich, dass Formanilid rascher kondensiert als N-Methylformanilid. Es genügte, das 6-Methylbenzopyryliumperchlorat mit Formanilid in Essigsäureanhydrid 30-40 Minuten lang auf dem Wasserbad zu erhitzen, um die Bildung des Anilidsalzes zu Ende zu führen. Die Lösung war nun schön orangegelb:



Beim Erwärmen der beiden Komponenten in Essigsäureanhydrid zeigte sich der Beginn der Kondensation durch Veränderung des Farbtons der Reaktionslösung von gelb nach orange an. Dies sprach für den erwarteten Reaktionsverlauf. Sehr rasch aber trat Verfärbung nach rotviolett ein, und wir mussten bei der Aufarbeitung feststellen, dass sich zu einem grossen Prozentsatz wieder einmal das lästige Ceracidinsalz gebildet hatte.

Erfreulicherweise hatten wir aber bei einer noch weiteren Vereinfachung der Methode Erfolg. Es zeigte sich, dass Formanilid rascher kondensiert als N-Methylformanilid. Es genügte, das 6-Methylbenzopyryliumperchlorat mit Formanilid in Essigsäureanhydrid 30-40 Minuten lang auf dem Wasserbad zu erhitzen um die Bildung des Anilidsalzes zu Ende zu führen. Die Lösung war nun schön orangegelb:

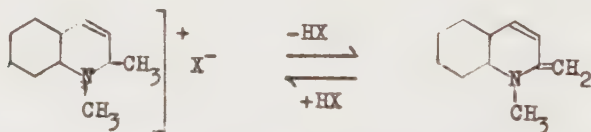


Das Anilidsalz lässt sich mit Aether ausfällen und zwar in der Weise, dass man das Kondensat langsam in absoluten Aether, dem wenig 70%ige Perchlorsäure beigegeben wurde, einfliessen lässt. Das Produkt fällt zum Teil kristallin, zum Teil etwas verharzt, aus. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man eine mikrokristalline rotorange farbene Substanz, die sich in Aethanol und Aceton orangerot, in Eisessig orange löst. Die durchgeführte Analyse ergab gut stimmende Werte (C,H,N). Das Absorptionsmaximum liegt bei 464-468 mu.

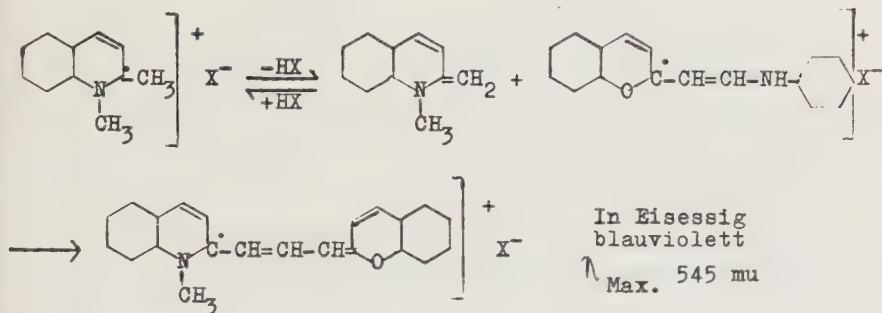
Es darf wohl hier hervorgehoben werden, dass dieses Verfahren die einfachste Methode zur Darstellung des Anilidsalzes eines Aldehyds darstellt. Es wäre eine schöne und für die Methinchemie wichtige Aufgabe zu untersuchen, wie gross die Anwendungsbreite des Verfahrens ist.

Mit Spannung ging ich nun an den Versuch zur Synthese des oben erwähnten Uebergangsgliedes zwischen Pinacyanol und dem Benzopyrylotrimethin.

Es zeigte sich, dass die Kondensation von Anilidsalz mit N-Methyl-chinaldiniummethylsulfat in Essigsäureanhydrid allein, schwer erfolgt. Dies liegt daran, dass in diesem Medium das Chinaldiniumsalz nur spurenweise in das zu Grunde liegende Aethylen übergeht:



Die Kondensation geht nämlich mit dem sehr reaktionsfreudigen Aethylen vor sich und nicht mit dem Chinaldiniumsalz selbst. Also musste ein Protonenacceptor zugesetzt werden um das Gleichgewicht etwas zu Gunsten des Aethylens zu verschieben. Tatsächlich stellt sich dann auch nach Zusatz von etwas Pyridin der gewünschte Erfolg ein:

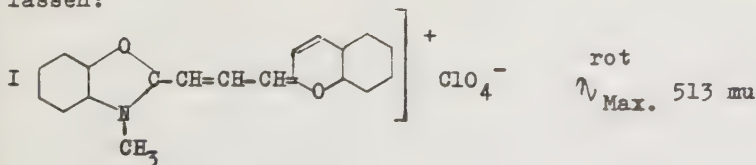


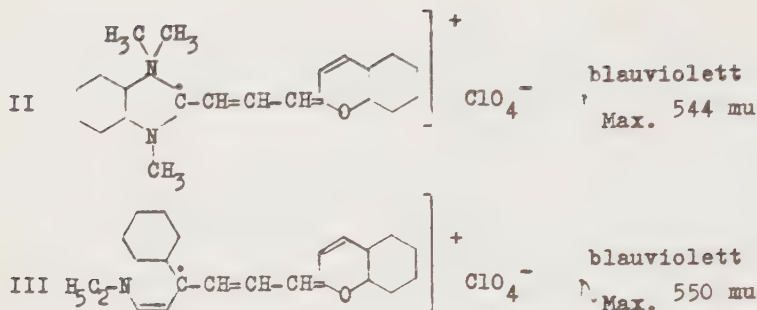
Die Farbe des orangegelben Reaktionsgemisches schlug sofort nach blauviolett um. Nach 30 Minuten war die Reaktion praktisch beendet. Beim Erkalten schied sich das neue Cyanin mikrokristallin ab. Nach Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid liegt es in Form winziger, blauer Kriställchen vom Smp.: 267° vor. Das Analysenresultat (C,H,N) stimmte sehr gut.

Die blauviolette Eisessiglösung zeigt eine bei etwa 410 m μ ansteigende, recht symmetrisch gebaute Absorptionsbande mit $\lambda_{\text{Max.}} 545 \text{ m}\mu$. Auf die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe soll weiter unten eingegangen werden.

Anschliessend versuchte ich die analoge Kondensation mit einer Reihe anderer Methylcarbeniumsalze durchzuführen. In einzelnen Fällen war es nötig, die Kondensationsdauer auf 2-3 Stunden auszudehnen. Das Umkristallisieren bereitete gelegentlich Schwierigkeiten. Bezüglich der Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Folgende Beispiele haben sich einwandfrei realisieren lassen:

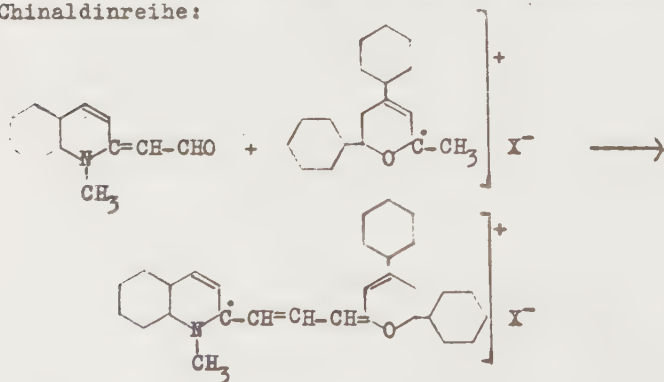




Die Lösungsfarben als auch die angegebenen Absorptionsmaxima beziehen sich auf Lösungen in Eisessig.

In einigen anderen Fällen, so etwa bei der Kondensation mit Benzthiazol- und Benzselenazolsalz gelang die völlige Reinigung vorläufig nicht.

Einen weiteren interessanten Mischtyp stellten wir auf dem umgekehrten Wege dar, nämlich durch Kondensation von 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz mit dem ω -Aldehyd der Chinaldinreihe:



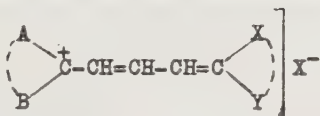
Hier wurde die Kondensation ohne Pyridinzusatz durchgeführt. Methylpyryliumsalze kondensieren nämlich im Gegensatz zu den Methylpyridinium- und Chinoliniumsalzen auch noch in stark saurer Lösung.

Entsprechend dem schwächeren basischen Charakter des

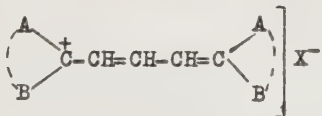
Pyryliumions findet hier die Bildung des reaktionsfähigen Aethylens leichter statt als in der Pyridin- und Chinolinreihe. In Eisessig löst sich das neue unsymmetrische Cyanin mit blaugrüner Farbe. Die Absorptionskurve weist eine breite, gut ausgebildete Bande auf mit $\lambda_{\text{Max.}}$ 665 mu. Wie so häufig, fällt die Bande nach längeren Wellen etwas steiler ab.

Nachdem uns nun die Synthese einiger unsymmetrischer Benzopyrylotrimethincyanine geglückt ist, können wir uns der interessanten Frage zuwenden, ob die Maxima dieser unsymmetrischen Farbsalze an der vorausberechneten Stelle liegen, oder mehr oder weniger davon abweichen.

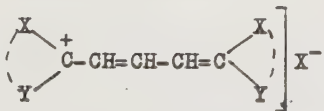
Man könnte zunächst annehmen, dass bei einem unsymmetrischen Cyanin, dem wir die allgemeine Formel:



geben wollen, das Maximum bei einer Wellenlänge liegt, welche das arithmetische Mittel zwischen $\lambda_{\text{Max.}}$ des Farbsalzes:

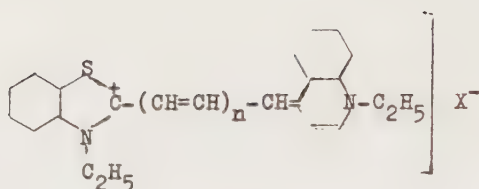


und demjenigen des Farbsalzes:



darstellt. Zu diesem Problem hat vor allem L.G.S.Brooker ⁴⁵⁾ sehr interessante und umfangreiche Arbeiten durchgeführt.

Dieser Forscher stellte zunächst fest, dass dies bei verschiedenen unsymmetrischen Methinen auch tatsächlich der Fall ist, wie z.B. bei:

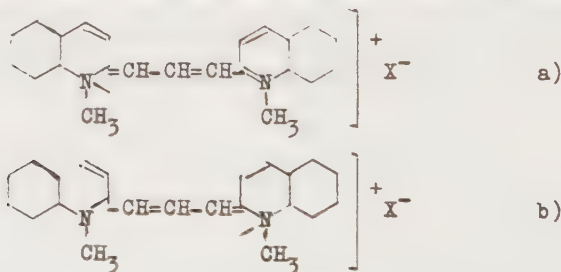


Anzahl Vinylengruppen (n)	0	1	2
Absorpt.Max. gefunden (μ)	502	630	728
" " berechnet "	507	631	731

Hier finden wir also eine recht gute Uebereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten Werten.

Es kommt aber zu dem Ergebnis, dass dies nur dann eintritt, wenn im unsymmetrischen Cyanin die Elektronenaffinität der beiden Endglieder gleich ist.

Bei den symmetrischen Cyaninen haben wir eine vollkommene Identität der beiden elektromeren Grenzformen:

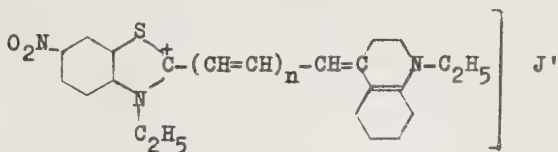


Strukturen a) und b) stellen die beiden Imonium-Grenzstrukturen dar. Das gleiche ist auch bei den grundsätzlich möglichen Carbeniumstrukturen der Fall. Im mesomeren Zustand ist die Verteilung der Elektronendichte vollkommen symmetrisch. Da wir hier gleiche Endglieder haben, sind naturgemäss die Elektronenaffinitäten, mit anderen Worten, der basische Charakter der Endglieder gleich. Es besteht hier ein ungestörter Elektronenfluss in beiden Richtungen im System, über alle möglichen Extremzustände hinaus. Da entsprechende Strukturpaare, wie z.B. a) und b), sich durch

den Sitz ihrer Ladungen unterscheiden, spricht man in einem solchen Falle auch von Ladungsresonanz 46).

Bei den unsymmetrischen Cyaninen liegen die Verhältnisse anders. Hier sind die Grenzstrukturen nicht identisch. Trotzdem kann auch bei diesen Körpern, in der Methinkette vollkommene Ladungsresonanz bestehen; nämlich dann, wenn die Endgruppen trotz struktureller Verschiedenheit die gleichen Elektronenaffinitäten aufweisen. Dann liegt das Absorptionsmaximum in der Mitte zwischen denjenigen der symmetrischen Cyanine. Wenn aber die Basizität der Endglieder verschieden gross ist, dann tritt nach Brooker eine Abweichung des Maximums (deviation) nach kürzeren Wellenlängen ein und dieser Betrag ist umso grösser, je grösser der Unterschied der Basizitäten ist.

Aus dem von Brooker angegebenen Material seien einige Beispiele heraus gegriffen. Bei den unsymmetrischen Cyaninen:



betragen die Abweichungen bei:

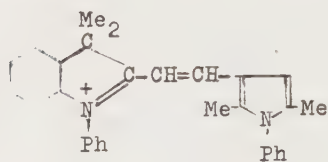
$n = 0$	- 16 mu
$n = 1$	- 27 mu
$n = 2$	- 67 mu

Die Abweichung nimmt also bei Verlängerung der Methinkette zu. Mit anderen Worten, der Vinylensprung wird in solchen unsymmetrischen Reihen immer kleiner; wir haben es hier mit konvergenten Reihen zu tun. Die basizitätsverringende Wirkung der Nitrogruppe hat diesen Effekt hervorgebracht.- Wir sahen soeben, dass bei den unsubstituierten Benzthiazol-4-chinolinmethinen trotz der Unsymmetrie keine deviation auftrat.

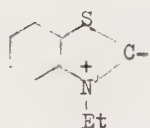
Recht anschaulich ist noch folgende Reihe, die wir dem

Vortrag Brooker's auf dem Intern.Kongress für reine und anorganische Chemie, in Zürich (21.-27.7.1955) entnehmen (das Symbol für das Anion ist der Einfachheit halber weggelassen).

deviation (mu):

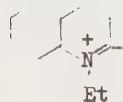


14



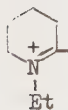
"

37,5



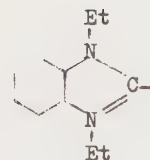
"

52,5



"

79,5



"

92

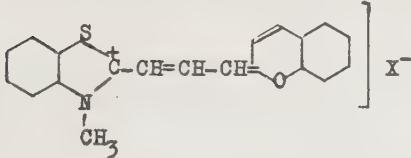
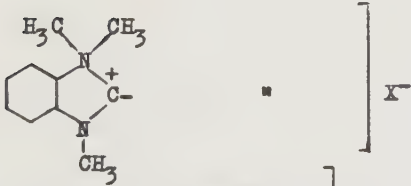
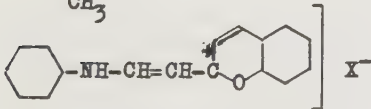
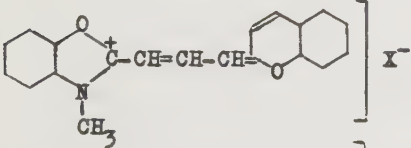
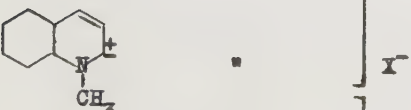
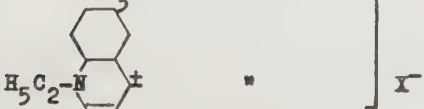
Wir dürfen uns in diesen Formelbildern nicht durch den Umstand stören lassen, dass nur zwei Methingruppen vorhanden sind. In Wirklichkeit gehören diese Farbsalze in die gleiche Klasse wie die Trimethine; sie haben mit diesen das Aufbauprinzip gemeinsam, dass zwischen Carbimonium- (bzw. Aminocarbenium-)gruppe und dem Auxochrom, sich zwei Kohlenstoffdoppelbindungen befinden. Dadurch, dass die zweite Doppelbindung in den Pyrrolring eingebaut ist, erscheint die Me-

thinkette verkürzt.

Wenn uns auch der zahlenmässige Ausdruck für die Basizität der angeführten Ringsysteme noch nicht zur Verfügung steht, so können wir doch mit Sicherheit sagen, dass die Basizität in der angegebenen Reihenfolge zunimmt. Während beim ersten Beispiel die Basizität des Pyrrol- und Indolinringes ungefähr gleich sein dürften, ist in den nachfolgenden Beispielen der erst angeführte Ring dem Pyrrolring an Basizität immer stärker überlegen und entsprechend nimmt auch die deviation immer mehr zu.

Brooker betrachtet Beispiele, in denen beide Endglieder N-Heterocyklen sind.

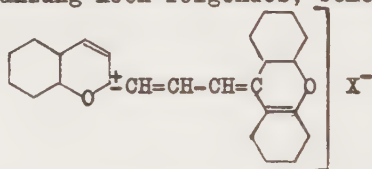
In unseren neuen unsymmetrischen Cyaninen aber ist das eine Endglied ein O-Heterocyclus. Wir haben nun an dem von uns neu geschaffenen Material die deviation berechnet und führen die Substanzen nach zunehmender Abweichung an:

	<u>deviation (mu):</u>
	62
	64
	65
	68
	95
	141

Wir haben hier das unsymmetrische Benzthiazol-benzopyrylo-trimethin in unsere Betrachtung mit einbezogen, obwohl dieses Präparat bei der Reinigung zu grosse Schwierigkeiten bereitete, so dass gut stimmende Analysenzahlen nicht erhalten wurden; der recht schöne Verlauf der Absorptionskurve rechtfertigt aber doch die Berücksichtigung dieser Substanz.

Die Abweichungen sind, wie wir sehen, durchwegs recht hoch. Besonders eindrucksvoll sind aber die Werte beim [2-Benzopyrylo] - [2-methylchinolin] - trimethin und beim [2-Benzopyrylo] - [4-äthylchinolin] - trimethin, wo die Abweichungen 95, bzw. 141 mu erreichen. Dies ist fraglos auf den Umstand zurückzuführen, dass das Pyryliumsystem weit schwächer basisch ist als das Chinoliniumsystem.

Aus der Dissertation Urs Arni, Basel 1956 entnehmen wir zur Ergänzung noch folgendes, bemerkenswertes Beispiel:



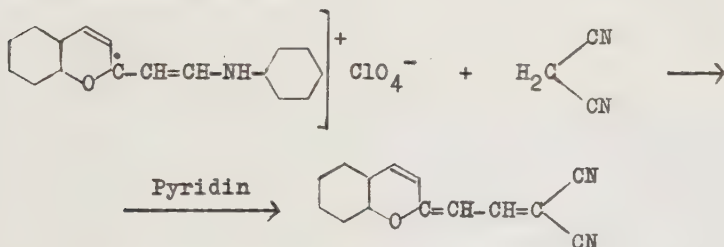
Hier unterscheiden sich die Basizitäten der beiden Endglieder nicht sehr stark, denn das Xanthylumsystem ist eigentlich ein Dibenzopyryliumsystem. So beträgt denn der Wert für die deviation auch nur 34 mu.

Es wäre sicher sehr interessant, dieses Problem auf noch viel breiterer Basis zu behandeln, als es bisher geschehen ist.

Wie schon bei mancher Arbeit auf dem Methingebiet aus unserem Arbeitskreis, so empfinden wir es auch bei diesem Thema als eine empfindliche Lücke, dass die Basizität der den Methinen zu Grunde liegenden Salze heterocyklischer Ringe, noch nicht quantitativ bestimmt wurde. Es wäre dringend zu wünschen, dass von physikochemischer Seite aus diese verdienstvolle Arbeit einmal durchgeführt wird.

VIII

Lediglich im Sinne eines Vorversuches führte ich noch eine Kondensation meines Anilidsalzes mit einer Verbindung mit reaktionsfähiger Methylengruppe durch, nämlich mit Maledinitril. Die Reaktion ging rasch vor sich in alkoholischer Lösung der Komponenten, bei Zusatz von etwas Pyridin als säurebindendem Mittel:



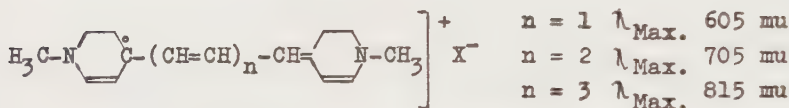
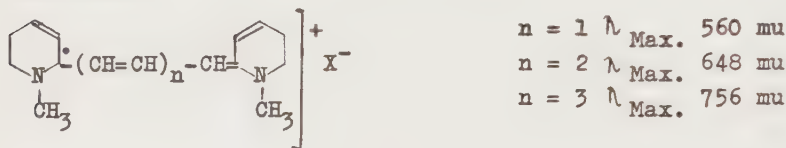
Das Kondensationsprodukt ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln so gut löslich, dass einfaches Umkristallisieren nicht gelang. Gereinigt wurde durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und vorsichtiges Wiederausfällen mit Wasser.

Die Substanz bildet ein rotorange-farbenes Pulver mit Zersetzungspunkt 180-182°. Das Analysenresultat (C,H,N) war durchaus befriedigend. Die alkoholische Lösung (gelborange) zeigt im kurzwelligen Drittel des Spektrums eine ziemlich symmetrische Bande mit $\lambda_{\text{Max.}}$ 445 mμ.

Dieses neue Kondensationsprodukt gehört im weiteren Sinne in die Klasse der sogenannten Merocyanine. Es war nicht meine Absicht, dieses Gebiet weiter zu bearbeiten. So begnügte ich mich mit dem Nachweis, dass das Anilidsalz des Benzopyrrolo-*N*-aldehyds reaktionsfähig und auch beständig genug ist, um zur Synthese von Merocyaninen geeignet zu sein. Einige weitere Reaktionsversuche mit Oxythionaphten, Acetessigester und Phenylmethylpyrazolon fielen erfolgversprechend aus.

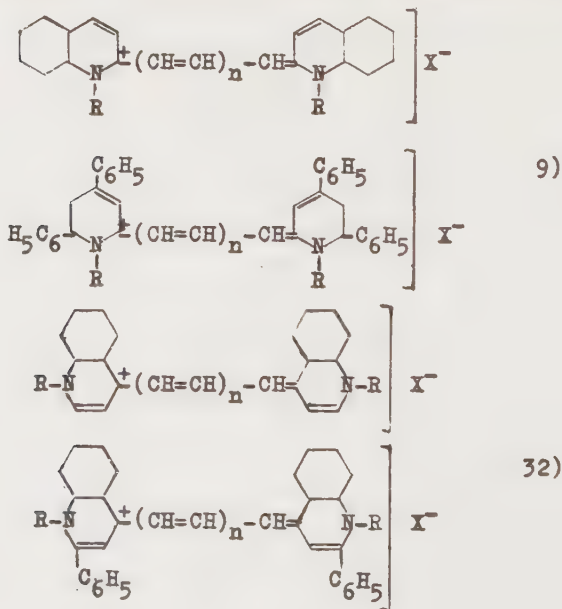
IX

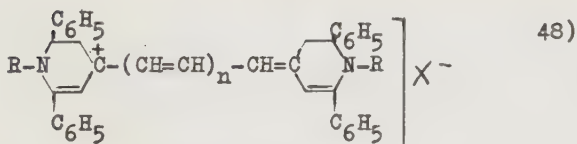
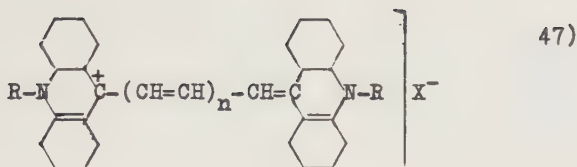
Da in der Klasse der Pyridinocyanine die einfachsten Vertreter:



bekannt sind, ist es erfreulicherweise möglich, den Einfluss der Anellierung von Benzolringen, sowie die Anbringung von Phenylresten in die α - bzw. β -Stellungen der Pyridinringe genau zu erfassen.

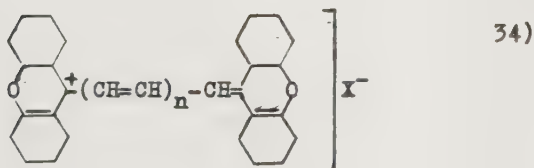
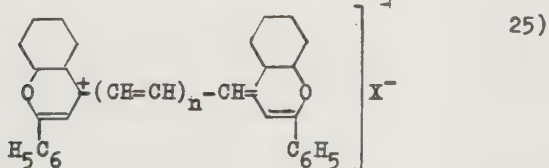
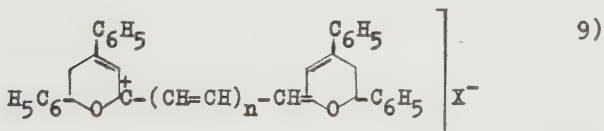
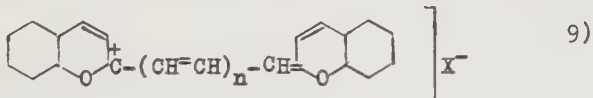
Bekannt sind heute Vertreter folgender Reihen:

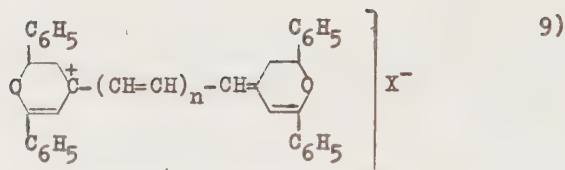




Wenn auch noch nicht alle Reihen völlig lückenlos ausgebaut sind, so genügt das vorliegende Material doch, um mit Sicherheit Aussagen über den Anellierungseffekt und die Einführung von Arylgruppen machen zu können.

Viel weniger klar ist aber die Lage auf dem Gebiet der Pyrylocyanine. Hier kennt man bisher Farbsalze folgender Reihen:





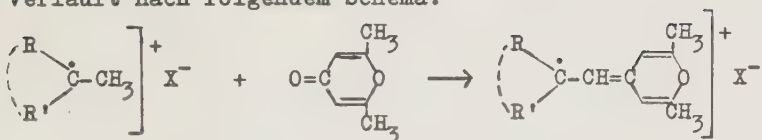
Es fehlen also gerade die einfachsten, unsubstituierten symmetrischen Pirylocyanine, sowie die Benzopyrylocyanine mit $\angle$ -ständiger Methinkette. Die beiden Gruppen mit $\angle$ -ständiger Methinkette sind, wie bereits erwähnt, nur in Form der beiden Anfangsglieder mit $n = 0$ und $n = 1$, bekannt. Somit können wir die Wirkung der Anellierung und der Anbringung von Phenylkernen hier nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, in ganz grober Annäherung abschätzen.

Soviel aber steht bereits fest, dass zwischen den Pyridino- und Pirylocyaninen, in dieser Hinsicht sehr erhebliche Unterschiede bestehen. Leider haben bisher alle Versuche, die noch fehlenden einfachen Reihen zu synthetisieren, zu keinem Erfolg geführt.

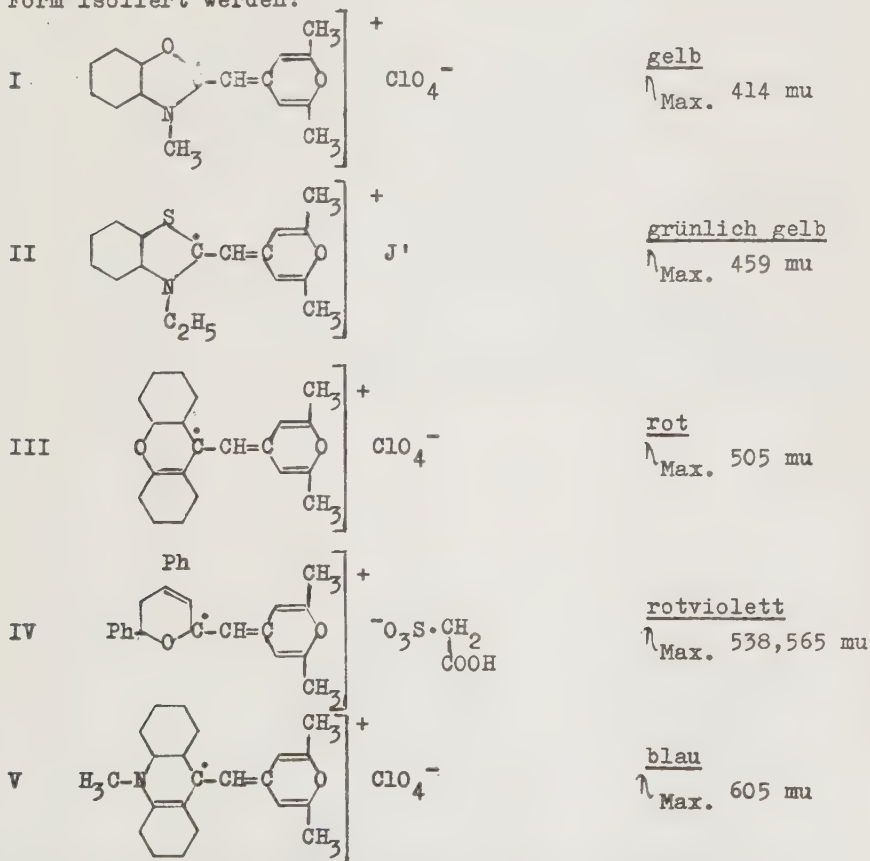
R. Wizinger hatte bereits in Vorversuchen im Jahre 1952 festgestellt, dass Dimethyl- $\angle$ -pyron mit Methylcarbeniumsalzen in Essigsäureanhydrid relativ leicht zur Kondensation gebracht werden kann. Gelänge es hier nun, die einzelnen Farbsalze in reiner Form zu isolieren und ihre Absorptionsmaxima festzustellen, so wäre damit ein willkommener Beitrag für die Erforschung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe in der Klasse der Pirylocyanine, insbesondere in der noch sehr wenig bearbeiteten Gruppe der unsymmetrischen Pirylo-monomethincyanine der $\angle$ -Reihe, geleistet. Wir erhalten auf diese Art zwar nicht die sehr erwünschten unsubstituierten Farbsalze, doch darf man annehmen, dass der Einfluss der beiden Methylgruppen, die nur einen sehr schwachen auxochromen Charakter haben, relativ gering ist.

Die Kondensationen, die wir mit einer Reihe uns zur Verfügung stehenden Methylcarbeniumsalzen durchgeführt haben,

verläuft nach folgendem Schema:



Die Reaktionen gehen in Essigsäureanhydrid bei Rückflusstemperatur und einer Kondensationsdauer von 1 bis 2 Stunden gut vonstatten. Folgende Körper konnten in reiner Form isoliert werden:



Die Reaktion mit Methylbenzopyryliumperchlorat führte zur Isolierung von Ceracidinsalz.

Die angegebenen Lösungsfarben und Absorptionsmaxima beziehen sich auf Lösungen in Eisessig.

Obenstehende Farbsalze weisen nun je zwei Methylgruppen auf, die zur Kondensation mit aromatischen Aldehyden, Ortho-ameisensäureester usw. und auch zur Azokuppelung befähigt sein sollten. Auf diese Weise käme man zu einer Reihe sehr interessanter Verbindungen. Es ist zu erwarten, dass diese Reaktion zumindest unter schärferen Bedingungen an beiden Methylgruppen erfolgt und es in Bezug auf den Pyronring zur Ausbildung symmetrischer Produkte kommt.

Wir führten nun einige Vorversuche mit den sehr reaktionsfreudigen Komponenten p-Dimethylaminobenzaldehyd und Anisaldehyd in Essigsäureanhydrid durch. Dabei konnten wir feststellen, dass die Verbindungen I, II und V, die stärker basische Endglieder enthalten, schwerer kondensieren als III und IV mit den schwächer basischen Endgliedern. Diese Beziehung gilt ganz allgemein für die Kondensation von Salzen, an deren Mesomerie die Methylcarbeniumform mit beteiligt ist. Je basischer das Kation ist, d.h. je mehr der Elektronenmangel am Carbenium-C-Atom ausgefüllt ist, desto geringer wird das Reaktionsvermögen der Methylgruppe.

Experimenteller Teil

Methyl-o-oxycinnamylketon (Methyl-o-cumarketon).

Die im Folgenden beschriebene Darstellungsweise des Methyl-o-cumarketons wurde in Anlehnung an das in den Ber. XXIV / III, 3180 von D.Harries beschriebene Verfahren ausgearbeitet.

Weitere Lit.: Tiemann und Kees, Ber. XVIII, 1964 und Diss. O.Riester, Bonn 1937.

50 g Salicylaldehyd werden in 140 g 10%iger Natronlauge gelöst und mit 50 g Azeton und 200 g 10%iger Natronlauge abwechselnd versetzt. Hierauf wird dieses Gemisch auf 2 Liter mit Wasser aufgefüllt und 6 Tage stehen gelassen. (Die Zeit von 6 Tagen kann als optimale Kondensationsdauer angesehen werden.) Die Lösung verfärbt sich nach orange.

Das Ausfällen des Kondensationsproduktes aus der alkalischen Lösung erfolgt fraktioniert unter Verwendung von halbkonzentrierter Salzsäure. Unter dauerndem Rühren mit einem Glasstab wird zuerst nur so viel Säure hinzugefügt, bis sich gerade ein Teil des Kondensationsproduktes abzuscheiden beginnt. Nach ca. 15 Minuten wird der zum Teil rot gefärbte und verharzte Niederschlag abfiltriert. Dieses Produkt wird verworfen.

Aus dem Filtrat wird nun das Methylcumarketon durch weitere, suczessive Zugabe von Säure als hellgelber, körniger Niederschlag gefällt. Es wird so lange Säure dazu gegeben bis keine Fällung mehr auftritt. Ein etwaiger Ueberschuss von Säure stört jetzt nicht mehr. Nach ca. 2 Stunden wird filtriert und der Niederschlag mit viel Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgt bei Zimmertemperatur, später bei ca. 60°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von etwas Tierkohle ist das Produkt rein und zeigt den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 139°. Ausbeute: 80-85 % d.Th.

ℒ-Methyl-benzopyryliumperchlorat.

300 cc absoluter Aether werden portionenweise unter Eiskühlung mit 10 cc 70%iger Perchlorsäure versetzt. Diese Lösung wird unter Kühlung mit Chlorwasserstoff (trocken einleiten!) gesättigt.

10 g Methylcumarketon werden in 80 cc Eisessig, der durch Destillation über 2 g CrO_3 + 10 cc Acetanhydrid gereinigt wurde, gelöst. (Gelindes, vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbad; die Lösung darf sich nicht dunkel färben!) Die Lösung wird filtriert. Unter Eiskühlung lässt man nun die Lösung des Methylcumarketons innerhalb ca. einer Stunde zur ätherischen Säurelösung zufließen. Nach ungefähr 20 Minuten beginnt das Benzopyryliumperchlorat in feinen, gelborangefarbenen Nadelchen auszukristallisieren. Während der Reaktionsdauer wird ein kräftiger HCl-Strom in die Lösung geschickt. Nach 2 Stunden Stehenlassen bei 0° wird abgesaugt und mit absolutem Aether gewaschen.

Die Ausbeute beträgt 12 g, das sind ca. 80 % d.Th.

Gelborange Nadelchen mit Smp. 164° .

Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist genügend rein und wurde als solches zu den nachfolgend beschriebenen Kondensationen verwendet. Es ist beständig, auch bei längerem Stehen an der Luft.

Unlöslich in Wasser, Benzol und Aether. Spurenweise löslich in Aethanol. Löslich in Eisessig und Azeton mit rot-oranger Farbe. In Chloroform rotviolett, in Pyridin blassgelb, in konzentrierter Schwefelsäure gelb.

Bemerkung: Es ist, um ein reines Produkt zu erhalten sehr wichtig, mit absoluten Lösungsmitteln und 70%iger Perchlorsäure zu arbeiten. Das Methylcumarketon muss staubtrocken sein.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{Cl}$	Ber. C 49,10 %	H 3,71 %
	Gef. C 49,20 %	H 3,85 %

[2-(Benzopyrylo)] - [4-(2-methylbenzopyrylo)] - monomethincyanin-perchlorat.

Selbstkondensationsprodukt des Methylbenzopyryliumperchlorats.

2,4 g Methylbenzopyryliumsalz (rund 1/100 Mol) werden in 25 cc Acetanhydrid gelöst und mit einigen Tropfen Anilin versetzt. Die Reaktionslösung erwärmt sich, unter sofortiger Verfärbung nach rotviolett setzt die Kondensation ein. Nach ca. 24-stündigem Stehenlassen bei 20° wird das Reaktionsprodukt, das sich als kristalliner Brei am Boden des Reaktionsgefäßes abgesetzt hat, abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und nach erfolgter Trocknung aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Das Kondensationsprodukt bildet dann grüne Kristalle mit metallischem Glanz. Ueber 250° Zersetzung.

Löslichkeitsverhältnisse: In Wasser spurenweise löslich, unlöslich in Aether und Benzol, löslich in Alkohol, Eisessig und Azeton mit rotvioletter Farbe. In Pyridin blauviolette, in konz. Schwefelsäure rotviolette Lösung.

$n_{\text{Max.}}$ 504, 538 mμ

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Cl}$ Ber. C 62,11 % H 3,91 %

Gef. C 61,58 % H 3,75 %

(Substanz explodiert heftig beim Erhitzen)

[2-(Benzopyrylo)] - [4-(2-p-dimethylaminostyryl-benzopyrylo)] - monomethincyanin-perchlorat.

0,76 g [2-(Benzopyrylo)] - [4-(2-methylbenzopyrylo)] - monomethincyanin-perchlorat und 0,28 g p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in 15 cc Acetanhydrid gelöst und dieses Gemisch 30 Min. lang unter Rückfluss erhitzt. Nach ca. 10 Minuten hat sich die Farbe des Reaktionsgemisches von weinrot nach grün ver-

ändert. Nach dem Erkalten beginnt sich das Reaktionsprodukt in kristalliner Form auszuscheiden. Man lässt 24 Stunden bei 0° stehen und kristallisiert aus Acetanhydrid um.

Grüne, metallisch glänzende Nadeln, die sich über 227° zersetzen.

Löslichkeitsverhältnisse: Unlöslich in Wasser, löslich in Aethanol, Eisessig und Chloroform mit grüner Farbe, in konz. Schwefelsäure schwach gelb, grün fluoreszierend. In Pyridin tritt Zersetzung ein.

$\lambda_{\text{Max.}}$ 712 ($\pm$ 2) m μ (515, 485, 425 m μ)

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{NCl}$	Ber. C 67,24 %	H 4,67 %	N 2,70 %
	Gef. C 67,00 %	H 4,75 %	N 2,78 %

2-Styryl-benzopyryliumperchlorat.

2,4 g α -Methylbenzopyryliumperchlorat und 1 g Benzaldehyd werden in 25 cc Eisessig unter Erwärmen gelöst. Die Kondensation wird bei Wasserbadtemperatur durchgeführt und ist nach ca. 30 Minuten beendet. Nach dem Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt innerhalb von 2-3 Tagen als dunkle Kristallkruste ab. Umkristallisiert wird aus Eisessig. Man erhält gelborange, leine Kristalle, die sich bei ca. 173° zersetzen.

Leicht löslich in Aethanol, Eisessig und Azeton mit gelboranger Farbe, spurenweise löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. In Pyridin violett, beim Erhitzen Zersetzung. In konzentrierter Schwefelsäure gelborange, schwach grün fluoreszierend.

$\lambda_{\text{Max.}}$ 452 m μ

Mit Dimethylanilin in Essigsäureanhydrid sofortiger Farbumschlag nach rotviolett.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Cl}$	Ber. C 61,36 %	H 3,94 %
	Gef. C 61,42 %	H 3,90 %

2-4-Phenyldivinylen-benzopyryliumperchlorat.

Die Lösung von 2,4 g Δ -Methylbenzopyryliumperchlorat in 15 cc Acetanhydrid wird mit 20 cc Eisessig verdünnt. Zu der kalten Lösung gibt man 1,3 g frisch destillierten Zimtaldehyd. Es tritt schon nach kurzer Zeit Rotfärbung unter leichtem Selbsterwärmen ein. Nach ca. 20 Minuten Erhitzen auf dem Wasserbad ist die Kondensation beendet, das Produkt beginnt sich abzuscheiden. Man lässt einen Tag stehen, saugt den kristallinen Brei ab und trocknet. Umkristallisiert wird aus Eisessig. Dabei darf nur ganz kurz erhitzt werden, weil sich die Substanz leicht zersetzt. Ueber 172° Zersetzung.

Unlöslich in Wasser und Aether, spurenweise löslich in Benzol, löslich in Aethanol, Eisessig und Chloroform mit roter Farbe. In Pyridin schmutziggrün, nach kurzem Stehen Braunfärbung. In konzentrierter Schwefelsäure intensive Rotfärbung.

$\lambda_{\text{Max.}}$ 510 m μ

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Cl}$ Ber. C 63,61 % H 4,21 %
Gef. C 63,96 % H 4,30 %

Mit Dimethylanilin in Essigsäureanhydrid sofortiger Farbumschlag nach grün.

2-p-Methoxystyryl-benzopyryliumperchlorat.

2,4 g Δ -Methylbenzopyryliumperchlorat werden in 35 cc Eisessig durch gelindes Erwärmen gelöst. Zu der filtrierten Lösung gibt man 1,3 g frisch destillierten Anisaldehyd. Nach wenigen Minuten ist die Lösung tief dunkelrot und beginnt sich zu erwärmen, ein Zeichen der sofort einsetzenden Reaktion. Die Temperatur der Lösung steigt um ca. 10° . Nach 2 Tagen werden die abgeschiedenen Kristalle abgenutscht und getrocknet. Umkristallisiert wird aus Eisessig. Dunkelblaugefärbte, würfelförmige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 232° .

Unlöslich in Wasser, Benzol und Aether, ist löslich in Aethanol, Eisessig und Chloroform mit blaustichig roter Farbe. In Pyridin grün. In konzentrierter Schwefelsäure rotorange, orange fluoreszierend.

$\lambda_{\text{Max.}}$ 512-514 mu

Mit Dimethylanilin sofortiger Farbumschlag nach grün.

2-(ω -9-Anthrazenylvinyl)-benzopyrylium-perchlorat.

1,2 g α -Methylbenzopyryliumperchlorat werden in 15 cc Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1,1 g 9-Anthracenaldehyd in 15 cc Eisessig vereinigt. Die Kondensation erfolgt bei Wasserbadtemperatur mit grosser Leichtigkeit, Farbumschlag nach blau. Nach 30 Minuten Kondensationsdauer lässt man erkalten. Nach einigen Stunden wird abgenutscht und getrocknet und das zum Teil kristalline, zum Teil verharzte Produkt einige Male aus Eisessig umkristallisiert. Dunkelviolette Kristalle von metallischem Glanz, die sich bei ca. 171° zersetzen.

Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Aethanol, Eisessig und Azeton mit blauer Farbe, in Chloroform grünstichig blau. Mit Pyridin und konzentrierter Schwefelsäure tritt Zersetzung ein.

$\lambda_{\text{Max.}}$ 630 mu

$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Cl}$ Ber. C 69,37 % H 3,95 %
Gef. C 69,14 % H 3,91 %

Mit Dimethylanilin in Essigsäureanhydrid sofortiger Farbumschlag nach grün.

2-(β -Phenyl- β -methyl-vinyl)-benzopyryliumperchlorat.

1,2 g α -Methylbenzopyryliumperchlorat werden in 15 cc

Eisessig gelöst und diese Lösung mit 0,6 g frisch destilliertem Acetophenon, gelöst in 8 cc Eisessig, versetzt. Die Kondensation wird bei Wasserbadtemperatur durchgeführt. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich langsam nach gelborange. Nach ca. 2 Stunden ist die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt in mikrokristalliner Form aus. Es wird nach erfolgter Trocknung mehrere Male aus Eisessig umkristallisiert. Kleine, orange gefärbte Kristalle, die sich über 160° zersetzen.

Unlöslich in Wasser, Benzol und Aether, löslich in Aethanol, Eisessig, Chloroform und Azeton mit rotoranger Farbe. In Pyridin orange, in konzentrierter Schwefelsäure gelborange.

$n_{\text{Max.}}$ 540-542 μ

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Cl}$ Ber. C 62,35 % H 4,36 %
Gef. C 66,35 % H 4,57 %

2-(β -Phenyl- δ -dimethylaminophenyl-divinyl)-benzopyryliumperchlorat.

1,2 g 2-(β -Phenyl- δ -methyl-vinyl)-benzopyryliumperchlorat werden in 15 cc Acetanhydrid gelöst und mit 0,8 g p-Dimethylaminobenzaldehyd, gelöst in 10 cc Acetanhydrid, vereinigt. Die Kondensation wird bei Wasserbadtemperatur durchgeführt. Bei Beginn der Kondensation sofortiger Farbumschlag nach blaugrünstichigblau, und das Kondensationsprodukt beginnt sich in kristalliner Form auszuscheiden. Umkristallisiert wird aus Eisessig. Kristalle von blaugrüner Farbe mit Oberflächenglanz, die sich über 238° zersetzen.

Unlöslich in Wasser, Benzol und Aether, löslich in Aethanol, Eisessig und Chloroform mit grünstichig-blauer Farbe. In Pyridin grünstichig-blau, Beim Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure gelb.

$n_{\text{Max.}}$ 675-680 μ

$C_{27}H_{24}O_5N_1Cl$ Ber. C 67,85 % H 5,06 % N 2,93 %
 Gef. C 67,58 % H 5,20 % N 2,88 %

2-(β -Tolyl- β -methyl-vinylen)-benzopyryliumperchlorat.

2,4 g α -Methylbenzopyryliumperchlorat werden in 25 cc Eisessig gelöst und mit 1,3 g p-Methylacetophenon, gelöst in 15 cc Eisessig, vereinigt und dieses Gemisch ca. 1 Stunde lang am Wasserbad erhitzt. Nach einer Kondensationsdauer von 10 Minuten beginnt sich das Reaktionsgemisch nach orange zu verfärben. Nach Beendigung der Reaktion lässt man erkalten und langsam scheidet sich das Reaktionsprodukt als kristalliner Brei aus. Nach 24 Stunden wird abgenutscht, mit Eisessig gewaschen und das getrocknete Produkt aus Eisessig umkristallisiert.

Orangerote Nadeln, die über 266° schmelzen. Unlöslich in Wasser, Benzol und Aether. Löslich in Aethanol, Eisessig und Chloroform mit rotoranger Farbe, blau fluoreszierend. Mit Pyridin Zersetzung, in konzentrierter Schwefelsäure blassgelb, blau fluoreszierend.

η Max. 538 mu (500 mu)

$C_{19}H_{17}O_5Cl$ Ber. C 63,26 % H 4,74 %
 Gef. C 63,40 % H 4,81 %

2-(β -Tolyl- β -dimethylaminophenyl-divinylen)-benzopyryliumperchlorat.

1,8 g 2-(β -Tolyl β -methyl-vinylen) -benzopyryliumperchlorat werden in 20 cc Acetanhydrid gelöst und mit einer Lösung von 0,8 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 10 cc Acetanhydrid versetzt. Die Kondensation erfolgt bei Wasserbadtemperatur, das Reaktionsgemisch verfärbt sich rasch nach blaugrün und bereits nach ca. 20 Minuten ist die Kondensation beendet. Nach dem

Erkalten lässt man 2-3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, nutschts den kristallinen Brei ab und wäscht mit Eisessig. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig ist das Produkt genügend rein. Es bildet Nadeln, die einen tiefvioletten Oberflächenglanz aufweisen und über 257° schmelzen, bzw. sich zersetzen.

Unlöslich in Wasser, Benzol und Aether, löslich in Aethanol, Eisessig und Chloroform mit blaugrüner Farbe. In Pyridin blaugrün, in konzentrierter Schwefelsäure gelbgrün, grün fluoreszierend.

$\eta_{\text{Max.}}$ 645-650 mu

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{NCl}$	Ber. C 68,36 %	H 5,32 %	N 2,85 %
	Gef. C 68,44 %	H 5,40 %	N 2,88 %

2-[4'-methoxyphenyl-4'-methyl-vinyl]-benzopyryliumperchlorat.

2,4 g 4'-Methylbenzopyryliumperchlorat und 1,5 g p-Methoxyacetophenon werden in 30 cc Eisessig gelöst. Die Kondensation erfolgt bereits bei Zimmertemperatur. Man lässt das Reaktionsgemisch ca. 1 Woche lang stehen. Das Reaktionsprodukt, das sich in mikrokristalliner Form ausscheidet, wird abgenutscht, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Gelborange Nadeln, die bei 241° schmelzen.

Spurenweise löslich in Wasser, löslich in Aethanol mit gelbgrüner Farbe, schwach grün fluoreszierend. In Eisessig gelbgrün, blaugrün fluoreszierend. In Pyridin gelb, in konzentrierter Schwefelsäure gelbgrün. Unlöslich in Benzol und Aether.

$\eta_{\text{Max.}}$ 430 mu

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Cl}$	Ber. C 60,56 %	H 4,55 %
	Gef. C 60,41 %	H 4,62 % (A.P.)

2-[4'-methoxyphenyl]-5'-dimethylaminophenyl-divinyl]-benzopyryliumperchlorat.

1,8 g 2-[4'-methoxyphenyl]-5'-methyl-vinyl]-benzopyryliumperchlorat werden in 20 cc Acetanhydrid gelöst und mit einer Lösung von 0,8 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 10 cc Acetanhydrid vereinigt. Die Kondensation erfolgt bei Wasserbadtemperatur. Bereits nach wenigen Minuten verfärbt sich das Reaktionsgemisch nach grün. Nach einer Kondensationsdauer von ca. 30 Minuten lässt man erkalten.

Nach 24 Stunden Stehenlassen bei Zimmertemperatur ist das Reaktionsprodukt kristallin ausgefallen. Aus Eisessig wird umkristallisiert. Violett gefärbte Kristalle mit metallischem Oberflächenglanz, die sich über 275° zersetzen.

Unlöslich in Wasser, Benzol und Aether, löslich in Aethanol, Eisessig und Chloroform mit grüner Farbe. In Pyridin grün, in konzentrierter Schwefelsäure gelborange.

$\lambda_{\text{Max.}}$ 640 m μ

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{NCl}$	Ber. C 66,20 %	H 5,16 %	N 2,75 %
	Gef. C 65,80 %	H 5,82 %	N 2,84 %

[2-Benzopyrylo]-[dicyanmethylen]-dimethin-merocyanin.

1,7 g [2-Benzopyrylo]-[4'-phenylamino]-dimethincyaninperchlorat und 0,4 g Malodinitril werden in 25 cc Aethanol durch Erwärmen teilweise gelöst und mit einigen Tropfen Pyridin versetzt. Die Kondensation erfolgt bei Wasserbadtemperatur. Farbaufhellung nach orange. Nach ca. 30 Minuten ist die Kondensation beendet, man lässt erkalten und filtriert. Das Reaktionsprodukt wird mit viel destilliertem Wasser ausgefällt. Nach ca. 3 Stunden Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird filtriert und der rotorange Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Aethanol.

Die Substanz bildet ein rotorange gefärbtes Pulver und zersetzt sich über 180° . Unlöslich in Wasser, löslich in Aethanol, Eisessig, Benzol, Pyridin und konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe.

$\eta_{\text{Max.}}$ 442-446 mu

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ Ber. C 76,36 % H 3,66 % N 12,72 %
Gef. C 76,48 % H 3,89 % N 12,31 %

[2-(1-Methylchinolin)] - [1-phenylamino] - dimethincyanan-methyl-
sulfat.

Aequimolekulare Mengen von Diphenylformamidin und N-Methyl-chinaldiniummethylsulfat werden gut vermischt und unter beständigem Rühren mit einem Glasstab, auf dem Oelbade langsam erhitzt. Bei ca. 100° schmilzt das Gemisch und verfärbt sich nach blaugrün. Jetzt hat die eigentliche Reaktion begonnen, Anilin beginnt zu entweichen. Ab 120° wird nun die Temperatur des Oelbades in der Weise erhöht, dass während einer Zeitdauer von 45 Minuten 180° erreicht werden. Das Reaktionsprodukt bildet eine feste, blaugüne Masse, die nach dem Erkalten pulverisiert wird. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig ist das Produkt rein und bildet Kristalle in Form von kleinen Blättchen, die bei $250-251^{\circ}$ schmelzen.

Spurenweise löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Aether. Löslich in Aethanol, Eisessig, Azeton und Pyridin mit gelber bis gelboranger Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt Zersetzung ein.

$\eta_{\text{Max.}}$ 442-446 mu

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ Ber. C 61,27 % H 5,41 %
Gef. C 61,16 % H 5,40 %

Verseifung von [2-(1-Methylchinolin)] - [N-phenylamino] - dimethincyanin-methylsulfat zum β -Aldehyd.

11,4 g "Anilid" werden in 150 cc Aethanol suspendiert und mit einer alkoholischen Lösung von NaOH (3,64 g NaOH = 3 Mol) portionenweise, bei Wasserbadtemperatur versetzt. Die anfänglich gelbe Lösung verfärbt sich im Laufe der Reaktion nach orange. Nach ca. 30 Minuten ist die Reaktion beendet. Man lässt erkalten und filtriert. Das Filtrat wird mit dest. Wasser versetzt. Das Produkt fällt in amorpher Form aus. Diese Lösung lässt man ca. 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Innerhalb dieser Zeitdauer geht die amorphe Form in die kristalline über; es bilden sich orangerote Nadelchen, die metallischen Glanz aufweisen. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit destilliertem Wasser wird das Produkt 48 Stunden lang im Vacuumexsiccator über Calciumchlorid getrocknet. (Eine Trocknung im Hochvacuum ist nicht durchführbar, der Aldehyd bückt trotz gründlicher Vortrocknung teilweise zusammen.) Umkristallisiert wird aus Alkohol.

Das Produkt schmilzt bei 88-89°, ist spurenweise löslich in Wasser, löslich in Aethanol, Eisessig, Chloroform, Benzol, Aether und Pyridin mit gelb bis gelboranger Farbe. In konz. Schwefelsäure blassgelb.

[2-Benzopyrilo] - [N-phenylamino] - dimethincyanin-perchlorat.

2,4 g α -Methylbenzopyryliumperchlorat und 1,2 g Formanilid werden in 40 cc Acetanhydrid gelöst und ca. 40 Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die Kondensation setzt unter Verfärbung der Lösung nach gelborange-orange, rasch ein. Nach dem Erkalten wird mit Aether ausgefällt.

150 g absoluter Aether werden mit ca 1 cc 70%iger Perchlorsäure versetzt. Unter Eiskühlung lässt man die Lösung des Kondensats innerhalb von ca. 30 Minuten zur aetherischen

Säurelösung tropfen. Dabei beginnt das Kondensationsprodukt zum Teil kristallin, zum Teil verharzt, auszufallen. Nun wird dekantiert, getrocknet und einige Male mit Aether verrieben. Umkristallisiert wird aus Eisessig. Das Produkt mit mikrokristallin, orange gefärbt und schmilzt bei 182-183°.

Unlöslich in Wasser, Benzol und Aether, löslich in Aethanol, Eisessig, Chloroform, Pyridin und konzentrierter Schwefelsäure mit oranger bis orangeroter Farbe.

†_{Max.} 464-468 mu

C₁₇H₁₄O₅NCl Ber. C 58,84 % H 4,06 % N 4,03 %
Gef. C 58,63 % H 4,16 % N 4,25 %

[2-(1-Methylchinolin)] - [2-Benzopyrylo]-trimethincyanin-perchlorat.

1,2 g N-Methyl-chinaldiniummethylsulfat und 1,7 g [2-Benzopyrylo]-[7-phenylamino]-dimethincyanin-perchlorat werden in 30 cc Acetanhydrid durch Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von einigen Tropfen Pyridin erfolgt sofortige Kondensation. Farbumschlag nach blauviolett. Nach einer Kondensationsdauer von ca. 30 Minuten bei Wasserbadtemperatur lässt man erkalten und das Kondensationsprodukt beginnt sich langsam in mikrokristalliner Form abzuscheiden. Nach ca. 12 Stunden Stehenlassen bei 0° wird abgenutscht, getrocknet und aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Kleine, blaugefärbte Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 267°.

Unlöslich in Wasser, Benzol und Aether, löslich in Aethanol, Eisessig, Chloroform und Pyridin mit blauvioletter Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure gelb.

†_{Max.} 545 mu

C₂₂H₁₈O₅NCl Ber. C 64,16 % H 4,41 % N 3,40 %
Gef. C 64,03 % H 4,39 % N 3,45 %

[2-(1-Methylchinolin)] - [2-(4,6-diphenyl-pyrylo)]-trimethincyanin-methylsulfat.

1,8 g ω -Aldehyd des N-Methyl-chinaldinium-methylsulfats und 3,8 g 4,6-Diphenyl-methylbenzopyryliumsulfoazetat werden in 50 cc Acetanhydrid gelöst und ca. 40 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Lösen in Acetanhydrid bereits in der Kälte Verfärbung nach blaugrün. Beim Erkalten fällt das Reaktionsprodukt zum Teil kristallin, zum Teil als Harz aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig ist die Substanz mikrokristallin von blauer Farbe und schmilzt bei 249°.

Unlöslich in Wasser, Benzol und Aether. Löslich in Aethanol, Eisessig und Azeton mit grüner bis blaugrüner Farbe. In Pyridin grün, in konzentrierter Schwefelsäure grüngelb, blau fluoreszierend.

$\eta_{\text{Max.}}$ 660-670 μ

$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{NS}$ Ber. C 69,42 % H 4,92 %
Gef. C 69,61 % H 4,75 % (A.P.)

[2-(1-Methylbenzoxazol)] - [2-benzopyrylo]-trimethincyanin-perchlorat.

1,3 g N-Methyl-2-methylbenzoxazolium-methylsulfat und 1,7 g [2-Benzopyrylo]-[N-phenylamino]-dimethincyanin-perchlorat werden in 30 cc Acetanhydrid durch Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von einigen Tropfen Pyridin tritt Verfärbung nach rotviolett, dann rot ein. Nach einer Kondensationsdauer von ca. 2 Stunden lässt man erkalten und 2-3 Tage bei 0° stehen. Langsam scheidet sich das Reaktionsprodukt als metallisch glänzender, kristalliner Brei ab. Nun wird abgenutscht, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Kleine Kristalle von blauer Farbe mit metallischem Oberflächen-glanz. Smp. 251-252°.

Spurenweise löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Aether. Löslich in Aethanol, Eisessig, Chloroform und Pyridin mit roter Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt Zersetzung ein.

$\eta_{\text{Max.}}$ 510-514 mu

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NCl}$ Ber. C 59,78 % H 4,01 % N 3,49 %
Gef. C 59,67 % H 4,13 % N 3,52 %

[4-(-Aethylchinolin)] - [2-benzopyrilo]-trimethincyanin-perchlorat.

2,9 g N-Methyllepidinium-jodäthylat und 3,4 g [2-Benzopyrilo]-[1-phenylamino]-dimethincyanin-perchlorat werden unter Erwärmen in 40 cc Acetanhydrid gelöst und mit einigen Tropfen Pyridin versetzt. Sofortiger Farbumschlag nach violett-blauviolett. Nach einer Kondensationsdauer von ca. 2 Stunden bei Wasserbadtemperatur ist die Reaktion beendet. Da sich das Reaktionsprodukt trotz längerem Stehenlassen bei 0° nur in sehr minimaler Menge ausscheidet, wird mit Aether ausgefällt. Das Produkt ist harzig und wird einige Male mit Aether verrieben. Das nun vorliegende staubtrockene Pulver wird mehrere Male aus Eisessig umkristallisiert. Kleine blaugefärbte Kristalle, die bei 300° noch nicht schmelzen.

Spurenweise löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Aether. Löslich in Aethanol, Eisessig, Chloroform und Pyridin mit blauvioletter Farbe. In konz. Schwefelsäure braune Lösung.

$\eta_{\text{Max.}}$ 550 mu

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{NCl}$ Ber. C 63,97 % H 4,88 % N 3,38 %
Gef. C 63,49 % H 4,90 % N 3,52 % (A.P.)

[2-(1,3,3-Trimethylindolin)] - [2-benzopyrilo] - trimethincyanin-
perchlorat.

2,7 g des Perchlorats der Fischerbase und 3,4 g [2-Benzopyrilo]-[β -phenylamino]-dimethincyanin-perchlorat werden unter Erwärmen in 40 cc Acetanhydrid gelöst und mit einigen Tropfen Pyridin versetzt. Verfärbung nach blauviolett. Die Kondensation erfolgt bei Wasserbadtemperatur und ist nach ca. 2 Stunden beendet. Nach dem Erkalten ausfällen des Reaktionsproduktes mit Aether. Der harzige Brei wird einige Male mit Aether verrieben und als staubtrockenes Pulver mehrere Male aus Eisessig umkristallisiert.

Kleine Kristalle von dunkelblauer Farbe, die unter 300° nicht schmelzen.

Unlöslich in Wasser, Benzol und Aether, löslich in Aethanol, Eisessig, Chloroform, Azeton und Pyridin mit blauvioletter Farbe. In konzentrirter Schwefelsäure braune Lösung.

$n_{\text{Max.}}$ 544 μ

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{NCl}$ Ber. C 63,66 % H 5,34 % N 3,36 %
Gef. C 63,19 % H 5,27 % N 3,44 %

[2-Benzopyrilo] - [4-(2,6-dimethylpyrilo)] - monomethincyanin-
perchlorat.

2,4 g α -Methylbenzopyryliumperchlorat werden unter Erwärmen in 25 cc Acetanhydrid gelöst und mit einer Lösung von 1,24 g Dimethyl- γ -pyron in 15 cc Acetanhydrid versetzt. Die Kondensation setzt unter Verfärbung nach violett sofort ein. Nach ca. 15 Minuten Erhitzen auf dem Wasserbade lässt man erkalten, das Kondensationsprodukt fällt amorph aus. Umkristallisiert wird aus Eisessig. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man Kristalle von blaugrüner Farbe, die metallischen Oberflächenglanz aufweisen und bei 269° schmelzen.

Spurenweise löslich in Wasser und Benzol, löslich in Aethanol, Eisessig und Chloroform mit rotvioletter Farbe. Unlöslich in Aether. In Pyridin gelborange, in konzentrierter Schwefelsäure blassgelb.

$\eta_{\text{Max.}}$ 538 mu (505 mu)

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Cl}$ Ber. C 60,99 % H 4,52 %
Gef. C 60,89 % H 4,46 %

Kondensationsversuche: in Essigsäureanhydrid

mit p-Dimethylaminobenzaldehyd : Grünfärbung

" Anisaldehyd : Rot "

$\text{[2-(4,6-Diphenyl-pyrylo)]}^+ - \text{[4-(2,6-dimethylpyrylo)]}^-$ -mono-
methincyanin-perchlorat.

3,8 g 2-Methyl- [4,6-diphenyl]^+ -pyrylium-sulfoazetat werden in 30 cc Acetanhydrid durch Erwärmen gelöst. Zu der gelben Lösung werden 1,24 g Dimethyl- $\text{[4,6-dimethylpyrylo]}^+$ -pyron in Substanz dazu gegeben und dieses Gemisch bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Bereits nach wenigen Minuten setzt die Kondensation unter Färbung nach blauviolett ein. Nach ca. 2 Stunden lässt man erkalten. Das Kondensationsprodukt scheidet sich als dunkelviolett gefärbtes Pulver aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aethanol grüne Nadeln, die einen metallischen, olivgrünen Oberflächenglanz aufweisen. Smp. 247° .

Spurenweise löslich in Wasser, Benzol und Aether. Löslich in Aethanol, Eisessig, Chloroform und Pyridin mit rotvioletter Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure blau fluoreszierend.

$\eta_{\text{Max.}}$ 538, 565 mu

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Cl}$ Ber. C 66,31 % H 4,67 %
Gef. C 66,43 % H 4,70 %

Kondensationsversuche in Acetanhydrid:

mit p-Dimethylaminobenzaldehyd : intensive Violettfärbung
 " Anisaldehyd : blauviolette Färbung

[9-Xanthen]-[4-(2,6-dimethylpyrilo)]-monomethincyanin-
perchlorat.

2,78 g 9-Methyl-xanthylium-perchlorat und 1,24 g Dimethyl- γ -pyron werden in 40 cc Acetanhydrid eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich nach rot. Nach dem Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt als kristalliner Brei aus. Es wird abgutscht und getrocknet und mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Die Kristalle weisen dunkelgrünen Oberflächen-glanz auf und zersetzen bei ca. 180°.

Unlöslich in Wasser, Benzol und Aether. Löslich in Aethanol, Eisessig, Chloroform und Pyridin mit roter Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure gelb, grün fluoreszierend.

Max. 505 m μ

C₂₁H₁₇O₆Cl Ber. C 62,93 % H 4,28 %
 Gef. C 62,90 % H 4,21 %

Kondensationsversuche in Acetanhydrid:

mit p-Dimethylaminobenzaldehyd : blaugrüne Färbung
 " Anisaldehyd : intensiv rote Färbung

[9-(10-Methyl-acridin)]-[4(2,6-dimethylpyrilo)]-monomethin-
cyanin-perchlorat.

3,07 g N-Methyl-acridiniumperchlorat und 1,24 g Dimethyl- γ -pyron werden in 40 cc Acetanhydrid unter Erwärmen gelöst und 1 1/2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Verfärbung des Reak-

tionsgemisches nach blau. Das Reaktionsprodukt fällt nach dem Erkalten auch bei längerem Stehen bei 0° nicht aus. Es wurde deshalb mit Aether ausgefällt. Das zunächst amorphe Produkt geht nach 3tägigem Stehen bei Zimmertemperatur in die kristalline Form über. Es wird abgenutscht, 2 Stunden lang bei 100° getrocknet und aus Aethanol umkristallisiert.

Smp. 208-210°, rotviolettschimmernde Kriställchen.

Unlöslich in Benzol und Aether, spurenweise löslich in Wasser. Löslich in Aethanol, Eisessig und Chloroform mit blauer Farbe. In Pyridin blaugrün, in konzentrierter Schwefelsäure gelbgrün, grün fluoreszierend.

$\eta_{\text{Max.}}$ 605 mu

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{NCl}$ Ber. C 63,85 % H 4,87 %
Gef. C 63,72 % H 4,79 %

Kondensationsversuche in Acetanhydrid:

mit p-Dimethylaminobenzaldehyd : kondensiert nicht oder nur sehr schwer

" Anisaldehyd : schwache Grünfärbung

[2-(1-Methyl-benzoxazol)]- [4-(2,6-dimethylpyrilo)]-monomethin-
cyanin-perchlorat.

2,47 g N-Methyl-2-methyl-benzoxazoliumperchlorat und 1,24 g Dimethyl-/pyron werden in 45 cc Acetanhydrid gelöst. Nach einer Kondensationsdauer von ca. 2 Stunden bei Rückflusstemperatur fällt das Kondensationsprodukt nach dem Erkalten in kristalliner Form aus. Es wird abgenutscht, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Mikrokristalline, gelborange gefärbte Kristalle mit schwachem Oberflächenglanz. Schmilzt bei ca. 290° unter Zersetzung.

Spurenweise löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Aether. Löslich in Aethanol, Eisessig und Pyridin mit gelber Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure blassgelb.

$\eta_{\text{Max.}}$ 414 mu

$C_{16}H_{16}O_6NCl$ Ber. C 54,32 % H 4,56 % N 3,96 %
 Gef. C 54,43 % H 4,65 % N 3,98 %

Kondensationsversuche:

Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Anisaldehyd erfolgt nur äusserst langsam. Verfärbung nach grünlich-gelb.

[2-(1-Aethylbenzthiazol)] - [4-(2,6-dimethylpyrilo)] - mono-
methincyanin-jodid.

2-N-Aethyl-benzthiazoliumjodid wurden unter Erwärmung in 30 cc Acetanhydrid gelöst und mit einer Lösung von 1,24 g Dimethyl- β -pyron, gelöst in 15 cc Acetanhydrid, versetzt. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich nach rotorange. Nach einer Kondensationsdauer von ca. 2 Stunden bei Rückflusstemperatur fällt das Reaktionsprodukt noch in der Wärme kristallin aus. Nach dem Erkalten wird abgenutscht und aus Eisessig umkristallisiert.

Smp. 279°

Unlöslich in Aether, spurenweise löslich in Wasser und Benzol. Löslich in Aethanol, Eisessig und Chloroform mit grünlich-gelber Farbe. In Pyridin gelb, in konzentrierter Schwefelsäure blassrot.

η Max. 459 mu

$C_{17}H_{18}O_6N,S,J$ Ber. C 49,64 % H 4,41 %
 Gef. C 49,55 % H 4,48 %

Kondensationsversuche in Acetanhydrid:

mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Anisaldehyd erfolgt die Kondensation unter schwacher Verfärbung nach grünlich-gelb-grün äusserst langsam.

Zusammenfassung:

- 1) Es wird eine neue Methode zur Darstellung von $\mathcal{L}$ -Methylbenzopyryliumsalz ausgearbeitet, nach der dieses bisher schwer zugängliche Präparat mit guter Ausbeute und reiner Form erhältlich wird.
- 2) Die Struktur des bisher bei der Synthese des $\mathcal{L}$ -Methylbenzopyryliumsalzes als Nebenprodukt aufgetretenen roten Farbstoffes, in dieser Arbeit als "Ceracidinsalz" bezeichnet, wird aufgeklärt und seine Entstehungsmöglichkeiten untersucht.
- 3) Durch Kondensation von $\mathcal{L}$ -Methylbenzopyryliumperchlorat mit aromatischen Aldehyden wurden einige Styryl-benzopyrylocyanine dargestellt.
- 4) Die Kondensation zwischen $\mathcal{L}$ -Methylbenzopyryliumperchlorat und Aryl-methylketonen führt zur Bildung neuartiger Produkte, die sehr wahrscheinlich die Struktur von Methyl-styrylcyaninen besitzen. Die Methylgruppe ist kondensationsfähig.
- 5) Durch die Darstellung des $[2\text{-Benzopyrylo}]\text{-}[\beta\text{-phenylamino}]\text{-dimethincyanin-perchlorat}$ ist es möglich geworden, eine Reihe besonders interessanter unsymmetrischer Trimethine aufzubauen. Die sogenannte "deviation" dieser Farbsalze wird bestimmt und diskutiert.
- 6) Es wird gezeigt, dass ausgehend vom $[2\text{-Benzopyrylo}]\text{-}[\beta\text{-phenylamino}]\text{-dimethincyanin-perchlorat}$ auch die Synthese von Merocyaninen möglich ist.
- 7) Aus Dimethyl- $\mathcal{f}$ -pyron werden durch Kondensation mit Methylcarbeniumsalzen neue, einfache unsymmetrische Pyrylocyanine synthetisiert. Die Kondensation gelingt bereits in Essigsäureanhydrid.

Literaturverzeichnis

- 1) H.W.Vogel, Photogr.Mitt., Ber. 1302-1306 (1873)
Ber. 7, 545-550 u. 976-979 (1874)
- 2) H.W.Vogel, Ber. 8, 1635 (1875)
- 3) H.Lüppo-Cramer, Photogr.Ind. 1194 (1924)
- 4) G.Scheibe, Diss.Erlangen 1918
- 5) W.König, J.pr.Ch. 85 und 86 (1912)
- 6) O.Wahl, D.R.P. 410 487, 29.6.1928
- 6a) W.Dieterle u. O.Riester, Z.f.wiss.Photogr. 36,38,141 (1937)
E.P. 503 373
- 7) W.König, D.R.P. 410 487 vom 4.6.1922
- 8) R.Wizinger, Org.Farbstoffe Bonn 1933
- 9) O.Riester, Diss.Bonn 1937
- 10) H.Decker und V.T.Fellenberg, Ann. 336, 299, 364, 22
- 11) W.König, Ber. 55, 3293
- 12) J.M.Heilbronn und J.S.Buck, J.Chem.Soc., 1198 (1922)
- 13) R.Wizinger, Privatmitteilung
- 14) R.Wizinger und A.Grüne, unveröffentlicht, zum Patent
angemeldet
- 15) Borsche und Geyer, Ann. 393, 30
- 16) Borsche und Wunder, Ann. 411, 54
- 17) W.L.Stevens, Diss. Bonn 1938
- 17a) O.Schmitz-Dumont, J.pr.Ch. 2 132, 40
- 18) C.G. Le Fevre, R.L.W. Le Fevre u. J.Pearson, J.Chem.Soc.
37 (1934), O.Riester, Diss.Bonn 1937
- 19) Tiemann und Kees, Ber. 23, 1964
- 20) C.D.Harries, Ber. 24/5, 3180
- 21) Ch.Michaelidis und R.Wizinger, Helv. 34, 1762
- 22) A.Robertson und R.Robinson, J.Chem.Soc. 1951-1959 (1926)
- 23) F.M.Irvine und R.Robinson, J.Chem.Soc. 2088-2094 (1927)
- 24) R.Wizinger und A.Luthiger, Helv. 36
- 25) R.Wizinger und H. von Tobel, Chimia 6, 243
- 26) H. v. Pechmann und C.Duisberg, Ber. 16, 2119 (1893)
- 27) Ch.Michaelidis und R.Wizinger, Helv. 34
- 28) O.Burger, Diss. Zürich 1946
- 29) A.Kaufmann und E.Vonderwahl, Ber. 45, 1412 u. 1415 (1912)

- 30) R.Wizinger und A.Luthiger, *Helv.* 36, 527
- 31) Baboo Metha, *Diss.* Bonn 1937
- 32) W.Haldemann, *Diss.* Basel 1956
- 33) R.Wizinger und H. von Tobel, *Chimia* 6, 243 (1952)
- 34) U.Arni, *Diss.* Basel 1956
- 35) A.Bellefontaine, *Diss.* Bonn 1935
- 36) D.R.P. 639 910
- 37) R.Wizinger und G.Renckhoff, *Helv.* 24, 396 E (1941)
- 38) R.Wizinger, *J.pr.Ch.* 2 154, 1ff (1939), *J.pr.Ch.* 157, 129 (1941), *Chimia* 7, 273 (1953)
- 39) L.G.S.Brooker, *J.Am.Soc.*, 63, 3192 ff(1941)
- 40) F.P. 775 578 *Agfa Veröffentlichungen* Bd. VI, 12
- 41) D.R.P. 679 282
- 42) Kodak-Pathé-Gesellschaft (2.Zusatzpatent Nr. 48 226 zu Hauptpatent F.P. 793 722 (1935))
- 43) E.P. 428 222, ferner E.P. 428 359
- 44) L.G.S.Brooker u. Mitarbeiter, *J.Am.Soc.*73, 5332 (1951), *J.Phot.Science* 1 (1953) 182
- 44a) P.Thürkauf, *Diss.* Basel 1953
- 45) L.G.S.Brooker, *Frontiers in Chemistry*, Vol. 3, 63ff (1945)
- 46) M.Pestemer und D.Buick, *Hauben Weil*, Bd. 3, 2.Teil 632, (1955)
- 47) R.Hoz, *Diss.* Basel 1956
- 48) M.Pfanner, *Diss.* Basel 1957

Curriculum vitae

Am 9. Oktober 1921 wurde ich, Herbert Kunisch als Sohn des Walter Kunisch und der Hedwig Kunisch, geb. Rotter, in Matzdorf (Tschechoslovakische Republik) geboren. Nach der Primarschule besuchte ich die Mittelschule in Hotzenplotz, anschliessend die Staatl. Höhere Landwirtschaftsschule in Troppau, wo ich am 12. Juli 1940 die Maturitätsprüfung bestand. Am 30. November 1940 immatrikulierte ich mich an der Landwirtschaftlichen Hochschule in Tetschen-Liebwerd (Sudetenland). Am 5. März 1941, während des zweiten Studien trimesters, erhielt ich die Einberufung zur deutschen Wehrmacht. Nach Dienstleistungen in Russland und Frankreich wurde ich gegen Kriegsende in der Schweiz interniert.

Einer Einladung der "Akademischen Nachkriegshilfe der Schweiz" nachkommend, schrieb ich mich im Wintersemester 1945/46 an der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät ein. Ich wählte Chemie als Hauptfach, in den Nebenfächern Physik, Physikalische Chemie und Mathematik.

Ich besuchte Vorlesungen und Praktika folgender Herren Dozenten: Prof.Dr.H.Erlenmeyer, Prof.Dr.T.Reichstein, Prof. Dr.R.Wizinger, Prof.Dr.E.Schlittler, Prof.Dr.C.Grob, Prof. Dr.M.Brenner, Prof.Dr.H.Mohler, Prof.Dr.W.Kuhn, Prof.Dr. H.Kuhn, Prof.Dr.P.Huber, Prof.Dr.E.Miescher, Prof.Dr.A.Portmann, Prof.Dr.M.Geiger-Huber, Prof.Dr.A.Speiser und Prof. Dr.Buchner.

Im Wintersemester 1952/3 begann ich die vorliegende Arbeit im Institut für Farbenchemie der Universität Basel unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.R.Wizinger. Im Dezember 1955 konnte ich die praktischen Arbeiten beenden und trat am 1. Februar 1956 als Chemiker in die Lonza-Werke A.G. in Visp (Wallis) ein, wo ich zurzeit tätig bin.

Ich gestatte mir, allen Herren Dozenten, deren Kurse und Vorlesungen ich besuchen durfte, für die mir gebotenen Möglichkeiten herzlichst zu danken; insbesondere den Herren

Prof.Dr.R.Wizinger, Prof.Dr.H.Erlenmeyer und Prof.Dr.T. Reichstein. Danken möchte ich aber vor allem auch der "Akademischen Nachkriegshilfe der Universität Basel", die mir durch Gewährung finanzieller Hilfe in den beiden ersten Studiensemestern, den Beginn, bzw. Wiederaufnahme meines Studiums ermöglichte.

